This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

**Usage guidelines**

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

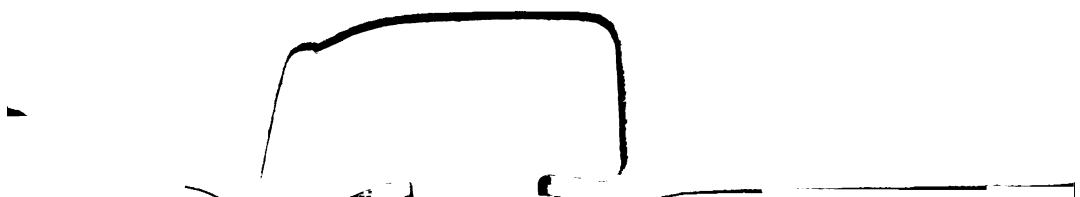
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

**About Google Book Search**

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`



AUG 11 1890

# CHEMISCHES

# CENTRAL-BLATT.

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM

FÜR

ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

LXI. JAHRGANG (IV. FOLGE. II. JAHRGANG) BAND I.

JANUAR BIS JUNI 1890.

UNTER MITWIRKUNG VON

DR. G. BODLÄNDER IN CLAUSTHAL. — DR. HEFELMANN IN LEIPZIG. — PROF. DR. JANEČEK IN AGRAM. — DR. LE BLANC IN LEIPZIG. — W. NERNST IN LEIPZIG. — PROF. DR. F. NIES IN HOHENHEIM. — DR. B. PROSKAUER IN BERLIN. — PROF. DR. R. SACHSSE IN LEIPZIG. — DR. A. SAUER IN HEIDELBERG. — DR. V. WACHTER IN MILTENBERG A/M. — DR. J. WAGNER IN LEIPZIG.

REDIGIERT VON

PROF. DR. RUD. ARENDT.

MIT ZAHLREICHEN ABBILDUNGEN, SYSTEMATISCHER INHALTS-ÜBERSICHT, AUTOREN- UND SACHREGISTER.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

HAMBURG UND LEIPZIG,

VERLAG VON LEOPOLD VOSS.

1890.

QD1
C7
189[illegible]
CHEMISTRY
LIBRARY

42178

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

# Systematisches Register.

## I. Physikalische Chemie.

### Allgemeines.

Versuch, eines d. Prinzipien v. Newton's Naturphilosophie auf die Chemie anzuwenden 456°. Nekrolog für C. A. Ashburner 616°. Nekrolog v. L. Lesquereue 704°. Nekrolog von J. P. Joule 704°. Nekrolog v. C. H. Cook 704°.

### Gase.

Best. d. absoluten u. relativen Gewichts d. Gase 68. Best. d. spez. Gewichts d. Gase 68.

### Flüssigkeiten.

Der osmotische Druck 68. — Kinetische Natur d. osmotischen Druckes 69. Osmotischer Druck 150. Zunahme chem. Energie an d. freien Oberfläche fl. Körper 305. Spannkraft v. Wasserdämpfen 805. Zusammendrückbarkeit einiger Kohlenwasserstoffe u. Alkohole 456°. Zusammendrückbarkeit d. W.'s u. alkoholischer Mischungen 456°. Unterss. über d. innere Reibung v. Fll. 657. Steighöhen d. Lagg. in Kapillarröhren 889.

### Elektrizität.

Theorie d. Sekundärelementes 69. Theorie d. Volta'schen Elementes 69. Maximum d. galvanischen Polarisation v. Platinelektroden in Schwefels. 70. Verdrängung u. Teilung d. Säuren mit gemischter Funktion 71. Wandern d. Ionen bei geschmolzenem und festem Jodsilber 71. Leitungswiderstand d. untersalpetrigen Säure 71. Elektrolyse gemischter Lagg. 204. Silber-Quecksilberelement 204. Füllungsmasse für galvanische Elemente 300*. Erregungsfl. für galvanische Elemente 301*. Darst. v. Erregungspasten für Trocken-Elemente 301*. Elektrolyse eines Salzgemenges in wss. Lag. 817. Leitfähigkeit d. Phenole u. d. Oxybenzoëss. 889. Elektrische Leitungsfähigkeit einiger Lagg. bei Temperaturen zwischen 18° u. 100° 889. Elektrische u. chemische Eigenschaften des $SnCl_4$ 953. Elektromotorische Kraft desselben Metalls in verschiedenen Elektrolyten 1045.

### Licht.

Brechungsvermögen v. Mischungen zweier Fll. 205. Brechungsvermögen der einfachen Salze in Lagg. 370. Brechungsvermögen d. Doppelsalze bei d. Lag. 508. Brechungsexponenten d. Salzlagg. 890. Brechungsvermögen organischer Körper 985. Brechungsvermögen d. Salzlagg. 1017. Molekularrefraktion fester chemischer Verbb. 1045.
Kathodo- u. Photolumineszenz v. Gläsern 72. Grünwald's mathematische Spektralanalyse 206. 891. Neue fluoreszierende Körper 805. 509. Herstellung monochromatischen Lichtes 806. Emissionsspektrum d. Ammoniaks 456°. Absorptionsspektrum d. Nitrosylchlorides 456°. Blaue Flamme d. Kochsalzes 630. Farbenzerstreuung in aromatischen Verbb. 786. Farbenzerstreuung wss. Lagg. 890. Spezif. Zerstreuungsvermögen wss. Lagg. 890. H. Kayser u. Grünwald's mathematische Spektralanalyse 891. Linienspektren d. chem. Grundstoffe 891. Absorption d. Lichtes in Metallen 953. Rotationsdispersion in Eisen, Kobalt u. Nickel 953.

### Apparate.

Füllungsmaterial für galvanische Elemente 95*. Galvanisches Trockenelement 367*.

App. zur Best. d. Dampfdichte bei geringem Druck 6. Sänkcylinder 6. App. zur fraktionierten Destillation im Vakuum 8. Brütschrank 8. Ein einfacher Wasserbadregulator 8. Extraktionsapp. 8. Flasche zur Best. d. spez. Gewichts in d. Tropen 10. Löten v. Platintiegeln 10. Schüttelapp. für Fll. 10. Wanne für Hofmann's DD.-Apparat 11. Neue Gasbrenner für Laboratoriumszwecke 147. Lufbad 148. Thermometerablesungen für d. herausragenden Faden 148. App. zur schnellen Kontrolle d. Ganges d. Gasgenerationen 196. Muffelofen 199. Darst. v. Schwefeltrioxyd u. englischer Schwefels. 200. Anw. d. Elektrizität bei chemischen Arbeiten 201. App. zur Best. d. Wassergehaltes v. Holzstoff 202. Die neue Gaswage Modell CE 202. Einrichtung zum automatischen Unterbrechen des Abdampfens 202. Neue Anw. d. Rabé'schen Turbine 203. Stehendes Absorptionsrohr 244. App. zur ununterbrochenen Best. d. spez. Gew. v. Fll. 245. Best. d. spez. Gew. v. Fll. u. Gasen 245. Schwefelwasserstoffapp. 245. Reinigung v. Quecksilber 367*. Gasschmelzofen 369. Verhalten d. Zinkelektrode im Braunsteinelement 369. Vorrichtung zum automatischen Nachfüllen beim Filtrieren 369. Änderungen an d. Quecksilberpumpe ohne Hahn 456°. Neue Form d. Mikroskops 616°. Anw. d. Elektrizität bei chem. Arbeiten 623. Zwei selbstregelnde Apparate zur Entwickelung v. Gasen aus Fll. 623. Anw. d. Zentrifugalmaschine im Laboratorium 624. Neuer Extraktionsapp. 624. App. zur fraktionierten Destillation, unter vermindertem Druck 625. Entwicklung v. Sauerstoff aus d. Kipp'schen App. 625. Neuer Kaliapparat 625. Porzellanschalen für quantitative Analyse 625. Kurze Übersicht über praktische Handgriffe 625. 745. Laboratoriumsapp. 626. Neue Laboratoriumsapp. 627. Vorrichtung zur Entleerung v. Gasentwickelungsapp. 627. Best. d. spez. Gew. fester Körper 628. Laboratoriumsapparate 629. Bunsenbrenner 703*. Best. d. DD. v. Körpern unterhalb ihrer Siedetemperatur 745. Gasvolumeter 745. Rascher Wechsel d. Beleuchtung am Mikroskop 745. Best. v. DD. nach d. manometrischen Methode 749. Neue Form d. Sprengelpumpe 785. Neue App. für chem. Laboratorien 1041. Vorrichtungen zum selbstthätigen Nachfüllen beim Filtrieren 1042. App. zur Erhaltung konstanter Konzentration v. Salzlsgg. etc. 1043. Neuer Spiritusbrenner u. Benzinbrenner 1043. Schneiden dicker Glasröhren 1043. App. zur fraktionierten Destillation im Vakuum 1044. Best. d. Schmelzpunkte 1045. Laboratoriumsapparate 1045. Reservierbürette mit automatischer Füllung u. automatischer Einstellung auf d. Nullpunkt 1045.

## II. Allgemeine Chemie.

### Allgemeines.

Elektrolytische Dissociation 65. 145. Formeln zur Berechnung d. Molekularvolume organischer Verbb. 73. Fliefsende Krystalle 75. Verh. d. Kolloidsubstanzen gg. d. Raoult'sche Gesetz 75. Dimidium 76. Magnetische Rotation v. Salpeters. etc. 76. Molekularrefraktion d. Haloidsalze d. Lithiums, Natriums u. Kaliums 78. Das Gesetz d. Gefrierpunkts v. Lsgg. 150. 632. Atomistische Betrachtungen 152. Krystallwachstum durch Dialyse u. Elektrolyse 152. Leitungsfähigkeit u. vielfache Affinität d. Asparagins. 152. Best. v. Umwandlungstemperaturen 206. Chemische Affinität 206. Kryoskopische Molekulargewichtsbest. 206. Molekularkonst. isomerer Lsgg. 206. Dissociationstheorie 207. Mittlere Reaktionsgeschwindigkeiten 207. Atomgewichtsbest. 241. Dissociation wasserhaltiger Verbb. 306. Unterss. über d. Dissociationen d. Salzhydrate u. ähnlicher Verbb. 306. 788. Best. v. Affinitätskoeffizienten. Geschwindigkeit der Ätherbildung 307. Die charakteristischen Temperaturen, Drucke u. Volume 307. Chem. Gleichgewicht zwischen HCl u. H gegenüber d. Metallen 308. Verbrennungsenergie des Rb 308. Die relativen Mengen der die Erdrinde bildenden Elemente 309. Räumliche Anordnung d. Atome in stickstoffhaltigen Molekülen 370. Algebraischer Ausdruck für d. periodische Gesetz 374. Verschiedene Fragen d. allgemeinen Chemie 374. Ein auf d. Wertigkeit gegründetes System d. Metalloide 509. Entstehung d. Elemente 509. Best. d. Molekulargewichte v. Kolloiden 510. Best. d. spez. Gew. v. Gasen 511. Kapillare Eigenschaften v. Lsgg. 511. Che-

misches Gleichgewicht zwischen Chlorwasserstoff u. Wasserstoff 511. Substitution v. Salzen in gemischten Lsgg. 511. Ausdehnung v. Salzlsgg. durch Wärme 514. Etymologie des Wortes „Naphta" 514. Ausnützungsgrad d. Gase 515. Gefrieren kolloidaler Lsgg. 515. Kryoskopisches Verhalten d. wss. Lsgg. der aus Formaldehyd erhaltenen synthetischen Zuckerarten 516. Lösungsenergie auf d. Oberfläche v. Fll. 516. Molekulargröfse d. Jods, Phosphors u. Schwefels in Lsgg. 516. Einfl. d. Temperaturänderung auf d. elektrische Leitungsfähigkeit d. fl. Stickstofftetroxyds 516. 1048. Neues Element 630. Reaktionsgeschwindigkeit d. isländischen Spats gg. HCl 633. Reaktionsgeschwindigkeit mineralischer Carbonate gg. Säuren 633. Molekularkonst. d. Körper beim kritischen Punkte 657. Dampfspannung v. Lsgg. in Essigs. 658. Gleichgewichtsverhältnisse zwisch. Elektrolyten 658. Wesen d. osmotischen Druckes 659. Abweichungen v. d. Gasgesetzen in Lsgg. 660. Beziehungen zwischen thermischer Energie u. Stromenergie galvanischer Elemente 660. Stereochemie stickstoffhaltiger Körper 660. Räumliche Anordnung d. Atome in stickstoffhaltigen Verbb. 662. Ein- u. mehrfache Bindung d. Atome 663. Stereochemische Entwickelungen 787. Stereochemische Studien 787. Berechnung d. Abstandes v. Kohlenstoffatomen bei einfacher u. doppelter Bindung 788. Dissociation d. Chlorhydrate u. d. sauren Fettsäuresalze in Lsg. 788. Gegenseitige Verdrängung v. Sauerstoff u. Halogenen 788. Periodisches Gesetz 788. Einfl. v. Kapillaritäts- u. Diffusionsvorgängen auf d. Lösungsenergie v. Fll. 789. Molekulartheorie 789. Salzbildg. in alkoholischer Lsg. 789. Gesättigte Lsgg. d. Verbb. v. Cuprichlorid mit Kaliumchlorid 817. Natur d. Lsgg. 818. Löslichkeit u. Schmelzwärme 891. Dichtebest. 892. Neutralisationsphänomene d. Aluminium- u. Berylliumfluorids 892. Molekulargewicht d. Metalle in Lsgg. 894. 1017. Dissociationsverss. 895. Gesetz d. gröfsten Arbeit 895. Beziehungen zwischen Färbung u. chem. Konst. 896. Volumänderung beim Lösen v. Salzen in W. 953. Einfl. d. chem. Konst. d. C-Verbb. auf d. Rotationsvermögen 985. Charakteristische Gleichung d. Stickstoffs 986. Feier d. deutschen chem. Gesellschaft zu Ehren A. Kekulé's 1017. Best. v. Affinitätskoeffizienten 1046. Feste Lsgg. u. Molekulargewichtsbest. an festen Körpern 1046. Molekulargewichte der Metalle 1047. Natur des osmotischen Druckes 1048. Stereochemie d. Verbb. d. Elemente d. Stickstoffgruppe 1048.

### Thermochemie.

Neutralisationswärme einiger aromatischer Verbb. 78. Tierische Wärme u. Bildungs- u. Verbrennungswärme d. Harnstoffes 79. 954. Wärmewert d. Methylalkohols u. fester Methyläther 80. Best. d. Molekulargewichts aus Dampfdruckerniedrigungen 208. Bildungswärme v. Kalium- u. Natriumammonium 210. Bildungswärme d. Platinchlorids 517. Lösungswärme d. wasserfreien Lithiumjodides 517. Lösungswärme d. wasserfreien Lithiumbromides 518. Verbrennungswärmen einiger organischer Isomeren 518. 954. Hydratationswärme d. Maleïnsäureanhydrids 790. Kaliummalonat und -oxalat 897. Thermische Unterss. über die isomeren Nitrocampher u. über d. Cyancampher 954. Bildungswärme u. Reaktionen d. Hydroxylamins 955. Darst. u. Bildungswärme d. Natriumerythrats 956. Bildungs- u. Verbrennungswärme N-haltiger Derivv. d. Eiweifskörper 986. Einw. v. Erythrit auf alkalische Alkoholate 987. Thermochemische Unterss. über d. Textilfasern 988. Verbrennungswärme d. N-haltigen Verbb. d. tierischen Körpers 1017. Kalorisches Verhalten der $CuCl_2$-Lsgg. 1018.

### Vorlesungsversuche.

Vorlesungverss. 849.

## III. Anorganische Chemie.

### Allgemeines.

Konst. d. basischen Salze 97. Spez. Gew. isomorpher Mischungen 565. Isomorphismus 568.

Krystallographische Untersuchungen 210. Krystallographische Notizen 374. Isomorphe Mischungen d. Kupfer- und Nikelsulfats 375. Krystallform einiger Salze 375. Sulfat der Magnesiumreihe 375. Trimesinsäuretriäthylester 376.

## Metalloide.

### Sauerstoff.

Autoxydation 81. Einw. v. Licht auf feuchten Sauerstoff 81. Chemische Unterss. 153. Gravimetrische Zus. d. Wassers 569. 570.
Ggw. d. salpetrigen Säure in d. Luft 82. Bildg. v. Ozon durch elektr. Entladungen 376.
Bildg. v. Ozon bei rascher Verbrennung 376. Bildg. v. Ozon durch Flammen 664. Ozonbildg. an glühenden Platinflächen 850.

### Schwefel.

Darst. v. völlig reinem Schwefelwasserstoff 82. Chemische Versuche über d. Schwefel 83. Tetrahydrat d. Schwefels. 83. Thioschwefelsaure Salze 211. 246. 664. Ger. Reinigung As-haltiger Schwefels. 376. Neue Best. d. spez. Gewichte v. Schwefelss. verschiedener Konzentration 705. Entzündungspunkt des Schwefels 706. 706. 706. 850. Reduktion d. schwefligen Säure durch niedere Säuren d. Phosphors 850. Explosion von $H_2S$ u. $CS_2$ mit Luft u. O 957.

### Seelen.

DD der Selenchloride 377. 706.

### Chlor.

Zers. v. chlorsaurem Lithium 72. Chlorsaures Strontium 73. Zers. v. Chlorwasser im Lichte 97. Zerlegung d. Chloride u. Jodide 461. Zerlegung d. Chloride u. Jodide durch Kohlens. 461. Eigenschaften d. Natriumperchlorats u. übersättigte Lsgg. 570. Photochemische Zers. d. Chlorwassers 570. Darst. v. Chlorgas in d. chem. Laboratorien 571. Einfl. verschiedener Oxyde bei d. Zers. v. $KClO_3$ 665. 929. Einw. v. Cl auf W. im Licht 957.

### Jod.

Gewinnung v. Jod durch Elektrolyse 83. Sauerstoffss. d. Jods 84. Einw. elektrischer Entladungen auf Jod 211. Zustand d. Jodes in d. Lsg. 461. Entfärbung der $NH_4J$-Lsgg. 1048.
Darst. v. HBr 929. 1048.
Darst. u. D. des Fluors 153. Farbe u. Spektrum d. Fluors 154.

### Stickstoff.

Bildungswärme d. Hyponitrite 85. Darst. v. N aus der Luft 85. Hyponitrite 85. Salpetrige Säure u. Stickstoffdioxyd 582. Entstehung v. Nitraten u. Nitriten beim Verdunsten d. W. 665. Stickstofftrioxyd und -tetroxyd 929.
Katalytische Bildg. v. Ammoniak aus Nitraten 790.

### Phosphor.

Phosphoroxyfluorid 85. Unterscheidung v. $POCl_3$ u. $PCl_3$ 377. Neue Darst. des $PF_3$ 417. Verbb. v. $PH_3$ mit Bor- u. Siliciumfluorid 417. Thermische Unters. d. Na-Phosphite u. -Pyrophosphite 462. Ggw. v. MgO im sauern Ca- u. Na-Phosphat 463. Verbb. v. $PH_3$ u. $NH_3$ mit Bor- u. Siliciumchlorür 790. Das Leuchten d. Phosphors 791. Oxydation d. unterphosphorigen Säure durch H-haltiges Pd 929. Phosphoroxyde 957. Einw. von Licht auf Phosphor 958.

### Arsen.

Erstarrungspunkt d. $AsCl_3$ u. $SnCl_4$ etc. 154. Arsen- u. Antimonwasserstoffgas 246. Arsenfluorür 417. Einw. v. Kalium- u. Natriumarseniaten auf d. Oxyde d. Magnesiumreihe 667. Allotropische Zustände d. Arsens 791. Verhalten d. Natriumsulfarseniats gg. starke Basen 930. Arsenverbb. 1049.

### Antimon.

Antimonsaure Salze 377. Antimonsulphate 418. Darst. v. Fluor-Antimondoppelsalzen 560*. Einige Beobachtungen über d. Fällung 958. Verschiedene Zustände d. Graphitkohlenstoffs u. die Derivv., welche denselben entsprechen 463. 930. Verbrennungs- u. Bildungswärme d. Graphit- u. Pyrographitoxyde 463. 930. Einw. d. Fl auf d. verschiedenen Varietäten d. C 572. 573. Darst. d. C-Fluoride 573. Kondensation C-haltiger Gase durchs elektrische Effluvium 791. Kondensation v. CO 851. Kondensationen d. Kohlenoxyds u. Durchdringlichkeit d. Glases für W. 851.

### Bor.

Verb. d. Bors. mit Phosphors. 95. Fluorborammonium 211.

### Kiesel.

Verbb. v. $NH_3$ u. $PH_3$ mit $SiBr_4$ u. $SiCl_4$ 573.

### Wasserstoff.

Darst. v. reinem Wasserstoff 86. Wasserstoffsuperoxyde 574. Oxydierende Eigenschaften d. Kohle 930. Bildg. v. $H_2O_2$ im Äther 1050.

## Metalle.

### Allgemeines.

Reduktion v. Sauerstoffverbb. durch Magnesium 377. 464. 791.

Einw. d. Metalle auf Schwefels. 379. Saure Restenergie anorganischer Salze 574. Wrkg. verzögerter Lsg. 930.

**Kalium.**

Gleichzeitige Löslichkeit v. KCl u. NaCl 155. Neues Kaliumdisulfat 155. Verbb. d. Alkalimetalle mit Ammoniak 667.

**Natrium.**

Neues Hydrat d. Natriumcarbonats 575. Natriumcarbonat 989.

**Ammonium.**

Verbb. v. K u. Na mit $NH_3$ 155. Einw. v. Hypochloriten auf Ammoniumsalze 667. Neue Krystallform d. Chlorammoniums 794.

**Thallium.**

Neue Verbb. d. Thalliums 575. Kohlensaures Lithium 989.

Charakteristik d. alkalischen Erden u. d. Zinkoxydes 959. Dicalciumphosphat 1050.

**Barium.**

Eine Verunreinigung d. käuflichen Bariumcarbonats 212. Zwillingsbildg. bei Chlorbarium 212. Neue katalytische Erscheinung u. Dimorphismus d. Barytes 959. Verbb. d. Alkalimetalle mit $NH_3$ 851. Atomgewicht d. Mg 1050.

**Aluminium.**

Darst. regelmäfsiger Krystalle 86. Reduktion schwer reduzierender Metalle 86. Molekulargröfse d. Aluminiumchlorids 418. Lösungsgeschwindigkeit d. Aluminiums in Ätzalkalien 576. Elektrolyse d. geschmolzenen $Al_2O_3$ u. $AlF_3$ 668. Einw. d. Schwefels. auf Aluminium 794. Einw. v. $HNO_3$ auf Al 930.

Natriumberyllsilikat 668. Beryllium 794.

**Cer und seltene Metalle.**

Saures Cer-Sulfat 159. Bemerkungen zu d. Arbeit v. Crookes über d. seltenen Erden 419. Erden d. Cerium- u. Yttriumgruppe 707. Thoriumsulfat 990.

**Chrom.**

Oxyde u. Salze d. Chroms 668.

**Eisen.**

Darst. v. Ferricyankalium 212. Entstehung d. Rostes 212. Branderscheinungen in Haufen v. Eisendrehspänen 420. Elektrischer Widerstand d. Eisens u. seiner Legierungen bei hoher Temperatur 576. Einfl. fremder Stoffe auf Eisen u. Stahl 576. 669. Legierungen d. Nickels u. Eisens 990. Vermeintliches Eisen-Oxycarbid 991.

**Zink.**

Zinksulfhydrat 97.

**Mangan.**

Konst. d. Mangansuperoxyds 880. Einw. v. $H_2O_2$ auf d. Oxyde d. Mn 851. 1018. Einw. v. HCl auf Mangandioxyd 931. Einw. v. O auf d. Oxyde d. Mn 959. Verb. d. $NH_3$ mit Permanganaten 959.

**Kobalt.**

Kobalt- u. Nickeloxyde 931.

**Nickel.**

Uranylchromat 852.

**Zinn.**

Dimorphismus d. Zinns 577. Fällbarkeit d. Zinns durch Eisen 852. Graue Modifikation d. Zinns 932.

**Platin.**

Wasserfreies Platinfluorür 86. Abscheidung v. Ag durch Pt u. Pd 577. Darst. eines sehr wirksamen Platinmohrs 577. Gold- u. Platinlegierungen 669. Nitrosokaliumplatinchlorid 932.

**Palladium etc.**

Krystallographische Notizen 247. Darst. v. Iridiumdioxyd 960. Iridiumphosphorchloride 1019.

**Blei.**

Elektrolytische Krystallisation u. Dimorphie v. Blei 213. Prodd. aus d. Bleihüttenbetriebe 213. Drei neue Bleiverbb. Oxyde d. Bleies 794. Bildg. v. Bleihyposulfit 795. Bleinatriumhyposulfite 795. Calciumplumbat u. seine Verwertung zur Aschenbest. 795. Zers. v. Bleihyposulfit 795. Phosphite u. Pyrophosphite des Bleies 991.

**Silber.**

Okklusion v. Sauerstoff im Silber 86. Geschwärztes Silberchlorid 87. Silber 87. Einw. v. Licht auf Chlorsilber 97. Einw. v. Natriumhyposulfit auf Silbersalze 852. Borsilber 1051.

**Quecksilber.**

Einw. v. Cl auf Quecksilberfluorid 88. Wechselzers. zwischen d. Haloidsalzen d. Hg u. Zn 88. Ammoniakalische Quecksilbercyanide 156. Einw. v. $NH_3$ auf d. Verbb. d. Quecksilbercyanids mit Chloriden 213. Quecksilberoxychlorid 213. Darst. v. Doppelsalzen aus Verbb. d. Quecksilbers mit Phenolen u. Quecksilbersalzen 367*. Zinkquecksilbercyanid 578.

### Kupfer.

Einw. d. Kupfersalze auf Metallcyanide 465. Verhalten d. beständigen Oxyde bei hohen Temperaturen 669. 932. Hydrosulfide 932. Niederschlag beim Mischen von $CuSO_4$-Lsg. mit gewöhnlichem W. 932.

### Wismut.

Neues K-Bi-Jodid 796. Atomgewicht d. Wismuts 853.

### Kadmium.

Einw. v. Wasserstoffsuperoxyd auf d. Hydrate d. Oxyde d. Kadmiums, Zinks u. Magnesiums 420.

### Molybdän.

Kobalto-Molybdänverbb. 420. Ammoniumfluoroxymolybdate 1019.

### Wolfram.

Phosphortrimetawolframs. 982.

### Titan.

Trennung u. Best. v. Zinn u. Titan 669.

### Vanad.

Vanadin im KOH 380.

### Legierungen.

Legierungen v. Pb, Sn, Zn u. Cd 89. Magnesiumbronze 98. Legierungen v. Eisen u. Chrom 381. Chem. Analyse einiger Gegenstände aus d. Bronze-Zeitalter in Ungarn 465.

---

## IV. Organische Chemie.

### Allgemeines.

Nomenklatur d. anorganischen Verbb. 310. Substitutionsvorgänge 518. Ursachen d. in Ggw. v. Chlor- u. Bromaluminium vor sich gehenden synthetischen Reaktionen 518.

Konstitutionsbest. tautomerer Verbb. 579. Pulvins. u. Vulpins. 13. Beiträge zur krystallographischen Kenntnis organischer Verbb. 214. Polymorphie u. Mischkrystalle einiger organischer Substanzen 247. Krystallformen einiger organischer Verbb. 248. Krystallographische Unters. v. Benzol- u. Toluolmonosulfonverbb. 249. Krystallochemische Unterss. 252. Krystallform d. Neoschrysoliths 253.

### Reihe der fetten Körper.

### Kohlenwasserstoffe.

Bromisokrotyl 14. Tetrabromide d. Diallyls 215. Derivv. d. Diallyls 253.

Chlorierung u. Bromierung d. Äthylenkohlenwasserstoffe 14. Bemerkung 15. Einw. wasserentziehender Mittel auf $\alpha$-$\omega$-Diacetylpentan. Methyläthylhexamethylen 99. 521. Einw. v. Reduktionsmitteln auf $\alpha$-$\omega$-Diacetylpentan. Dimethylheptamethylen 100. Einw. gasförmiger Chlorwasserstoffs. auf Dimethylallen 311. Pseudobutylen 311. Einw. v. Na auf Vinylbromid 420. Einw. v. Chlor auf Tetramethyläthylen 519. Amylen aus tertiärem Amyljodid 520. Einw. v. Säuren auf Dimethylisopropenylcarbinol 520. Verflüssigung v. Propylen, Allylen u. Trimethylen 520. Einw. v. Chlor auf Trimethylen 521. Hexabromtetramethylen 521. Hexylenbromid aus d. Diallyl 521. $\alpha\omega$ Diacetyl-$\alpha\omega$-Diäthylpentane 522. Einw. v. Zinnchlorid auf Isobutylalkohol 635. Entstehung v. Propylenjodid 635.

Krystallographisch-chemische Notizen 11. 81.

Nitroäthylalkohol 635.

Schwefelverbb. im rohen Petroleum 253. Nitroverbb. d. Fettreihe 420. Paraffin 580. Fluoroform 749. 750. 854.

Einw. v. Zinkäthyl auf primäre u. sekundäre Nitroverbb. 523.

### Alkohole.

Einw. d. HBr u. der $H_2SO_4$ auf primäre Alkohole 580. Bestandteile d. Holzgeistes 960.

Reinigung v. Alkohol für Laboratoriumszwecke 421. Mischung v. Alkohol mit W. 960.

Verb. d. Chlorcalciums mit normalem Propylalkohol 466.

Einw. v. Jodoform, Methylenjodid u. Jod auf Natriumisobutylat 796.

Methyläthylpentamethylen 99. 750.

Acetylcarbinol 100.

Einw. v. Schwefels. auf Pinakon 961.

Einw. v. Schwefel auf Glycerin 523.

Derivv. d. Erythrits 708.

Ein fünfatomiger Alkohol u. ein ungesättigtes Glycerin 15. Das erste Oxyd d. fünfwertigen Alkohols aus Diallylcarbinol 381.

Darst. v. Isodulcit 382.

Monobenzoë- u. Dibenzoëacetale d. Sorbits 798.

## Säuren.

Orthoameisensäther 466.
Einw. v. Ammoniak u. Äthylendiamin auf Tetrachlordiacetyl 15. Symmetrisches Tetrabromdiacetyl 382. Destillation d. Essigs. 524.
Bleiacetat 933.
Elektrolyse d. Fettss. 382.
γ-Amidobutters. 254.
Darst. v. Caprylchlorid 421.
Einw. v. $P_2O_5$ auf Stearins. 670. Einw. v. $P_2O_5$ auf Fettss. 961.
Oxymethylsulfos. d. Handels 16. Neue Darstellungsweise d. Äthylsulfos. 897.
Äthoxyakryls. aus α-Dichlorpropions. 992.
Alkyloxyl-Quartenyls.-Äther 708.
Derivv. d. Angelicas. u. Tiglins. 854.
Säuren, in d. Erdöl aus Baku 898.
Antwort auf d. Entgegnung v. K. Hazura 16. Richtigstellung 16. Umwandlung v. Öls. in feste Fettss. 933.
Einw. v. aromatischen Aminen auf Brompropiols. u. die substituierten Acrylss. 254.
Oxytetrins. 798. 961.
Glykolsäurenitril 898.
Äthylenmilchs. aus Fleischextrakten 254. Einbasische Chloroxyss. d. Fettreihe 524.
Einw. v. Äthylmalonylchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe 421. Einw. v. Kohlenstoffchloriden auf Natriummalonsäureverbb. 421. Einw. v. Äthylmalonylchlorid auf Äthylbenzol 524.
Allyläthylbernsteinss. 16. Konst. d. Succinylchlorids 255. Substituierte Bernsteins. 255. Lactonss., Lactone u. ungesättigte Säuren 383. Acetaldehyd und Bernsteinäure 385. Chloral und u. Bernsteins. Propionaldehyd u. Bernsteins. 387. Butyraldehyd u. Bernsteins. 387. Isobutyraldehyd u. Bernsteins. 421. Valeraldehyd u. Bernsteins. 422. Önanthol u. Brenzweins. 423. Benzaldehyd u. Bernsteins. 423. Önanthol u. Bernsteins. 423. Anhydridbildg. bei d. Säuren d. Bernsteinsäurereihe 467. Benzaldehyd u. Brenzweins. 525. Salicylaldehyd u. Bernsteins. 525. Anisaldehyd u. Bernsteins. 526. Salicylaldehyd u. Brenzweins. 526. Tetramethylbernsteins. u. Trimethylglutars. 581. Einw. v. Natrium u. Natriumäthylat auf d. Ester v. Lactonss. u. auf d. Lactone 635. Phenylparacons.-Äthylester 637. Isobutylparaconsäure-Äthylester 670. Phenylitacons. 670. Terpenyls.-Äthylester 671. Propylparacons.-Äthylester 671. Valerolacton 672. Einw. v. Ammoniak auf d. Lactone 672. Caprolacton 672. γ-Oxyvalerianamid 673. Phenyl-γ-oxybutyramid 709. γ-Oxycapronamid 709. Einw. v. Chlor-, Brom- u. Jodwasserstoffs. auf d. Phenylbutyrolacton 710. Aufhebung d. freien Drehbarkeit v. einfach verbundenen Kohlenstoffatomen 750. Theorie d. Anhydridbildg. d. substituierten Bernsteinss. 750. Gewinnung von mono-, di- u. trisubstituierten Bernsteinss. aus Malonsäureester 751. Methyl-, Äthyl- u. unsymmetrische Dimethylbernsteins. 752. Die beiden symmetrischen Dimethylbernsteinss. 752. Beziehungen d. beiden symmetrischen Dimethylbernsteinss. zur Pyrocinchons. 752. Symmetrische Äthyl-, Methyl-, Trimethyl-, symmetrische u. asymmetrische Diäthyl- u. Äthyldimethylbernsteins. 753. Benzylbernsteins. u. ihre Homologen 754. Anhydrisierung u. Umlagerung d. substituierten Bernsteinss. 754. Physikalische Konstanten d. substituierten Äthenyltricarbonsäureester 755. α-Dichlorsubstitut d. symmetrischen Dimethylbernsteins. 1051.
Synthesen mittels Dicarboxylglutarsäureesters 710.
Dicarbonss. v. d. Formel $C_8H_{14}O_4$ 16.
Synthese d. Fumars. 855.
Tetrilendicarbonss. 424.
Reduktionsprodd. d. Dichlormucons. 638. Konst. d. Benzols 638.
Acetyllävulins. u. Konst. d. γ-Ketonss. 992.
Einw. d. Äpfels. auf d. Natriummolybdat 17. Einw. v. Äpfels. auf Li- u. Mg-Molybdat 755.
Tricarballyls. 17. Mit d. Carballyls. isomere Säure 156. Carballylate 311. Dibromcarballyls. 638. Isomere Carballyls. 673. Darst. alkylsubstituierter Tricarballyls. 755.
Aconits. aus Acetylendicarbons. 215.
Verdrängung d. Weins. durch Kohlens. 467. Drehungsvermögen d. Weins. 673.
Einw. v. Phosphorpentachlorid auf d. Citronens. u. Aconits. 527.
Reduktion d. Säuren d. Zuckergruppe II. 855.
Darst. v. Lävulosecarbons. 673. Schleims. 898. 1020.
Chlorbrenzschleimss. 674. 856. Konst. d. Methylbrenzschleims. 675.

## Äther.

Eigenschaften u. Darst. d. Äthylfluorids 388.
Verhalten v. Weinsäureäthyläther gg. Natriumäthylat 467. Phosphorigsaure Alkylverbb. 961.
Hexagonales Krystallsystem 11. Einw. v. v. Brom auf d. Oxalessigester 17. $\alpha\alpha_1$-Diacetyladipinsäureäther 101. 756. DD. d. Äthylisocyanursäureäthers 527. Einw. v. Diazoessigäther auf die Äther ungesättigter Säuren 756.
Neue Derivv. d. Acetylcyanessigäthers 101. Methylenmalonsäureäthyläther u. sein dimeres Polymer 312. Thiacetessigester

675. Synthese d. $\alpha$-$\beta$-Diacetylpropionsäureäthers 799. Oximidobernsteinsäureäther 938. Carbacetessigester 1020.
Synthese einiger Glycerine mittels unterchloriger Säure 18. Schmelz- u. Erstarrungspunkt einiger Fette 639. Einw. v. Na auf Chlorhydrin u. Glycerin 756. Gehalt an flüchtigen Fettss. in d. ranzigen Butter 799.

### Aldehyde.

Thioaldehyde 388.
Jodoformdarst. 19. Einw. d. Wärme auf Chloralammoniak 104. Formaldehyd 582. Einw. v. AgF auf Chloral 756. Dichlorpropionaldehyd 857. Glycerinbromal 933. Acetonchloroform, Chlorisobuttersäuretrichlorid u. Acetonchloroformäther 1051.
Hydrogenierung d. Akroleïns 313.

### Ketone.

Symmetrisches Tetrachloraceton 19.
Oxydation v. Ketonen vermittels Kaliumpermanganates in alkalischer Lsg. 104. Ketoaldehyde 255. Einw. v. Acetylaceton auf Sulfurylchlorid 857.
Neue Klasse von Diketonen 313. Derivv. d. Heptamethylens 711.

### Schwefelverbindungen.

Sulfonverbb. 105. Darst. d. Anhydrobasen v. Amidomercaptanen d. Fettreihe 468. Sulfine 639.

### Metallorganische.

Einw. v. Sauerstoff auf Zinkäthyl 583. Konst. d. Kobaltbasen 1052. Metalldiaminverbb. 1053.

### Amine, Amide, Imide, Phosphine, Sulfine.

Derivv. d. Allylamins u. Propargylamins 216. Allyltrimethylammoniumverbb. 313. 756. Propylamin 389. Neues Hexylamin 468. Verbb. d. Hydroxylamins mit d. Metallchloriden 528. Diäthylendiamin 584. $\beta$-Brompropylamin 858. Abkömmlinge d. Propylamins 899. Chlorderivv. d. Amylamine 962. Einw. d. Ammoniaks auf Di- u. Tri-Halogensubstitutionsprodd. d. Kohlenwasserstoffe 962. Einw. von Triäthylamin auf Bromisovaleriansäureäther 963. Derivv. d. Trimethylendiamins 993.
Oxyamidosulphonate u. deren Umwandlung in Hyponitrite 107. Neue Darstellungsweise d. Betaïne 819. $\alpha$- u. $\beta$-Homobetaïn 858. Einw. von Äthyljodid auf Amidoss. 963.
Derivv. d. Dichlormaleïnimids 964.
Einw. v. Propionitril auf Chloride v. Fetts. 756. Molekulargewicht d. starren $\alpha$-Dichlorpropionitrils 858. Lactambildg. in d. Fettreihe 859.
Dioxyphosphin- u. oxyphosphinige Säuren 640.

### Furfuran, Pyrrol, Thiophen.

$\alpha\beta$-Dibenzoylstyrol u. Konst. d. Lepidens 19. Diphenylfurfuran 108. Fucusol 256.
Neue Pyrrolderivv. 216. Einw. v. Hydroxylamin auf d. Pyrrole 256. Verbb. d. Alloxans mit d. Pyrazolbasen 257. Darst. u. Verhalten einiger Abkömmlinge des Pyrrolidons II 757. Derivv. d. tertiären Pyrrole 964. Derivv. d. Pyrrolins 964. Umwandlung d. Pyrrols in Tetramethylendiamin 964. Synthese d. Pyrazols 1020.
Die Verwendung d. Thiophens als Lösungsmittel für Kautschuk 389.

### Kohlehydrate.

Einfl. d. Temperatur auf d. Drehungsvermögen d. Rohrzuckers 20. Geschichte d. Melitriose 21. Verhalten d. Kalkes u. d. Alkalien zu d. Zuckerarten 108. Melezitose 110. Melitriose u. Melibiose 110. Neuer Zucker mit aromatischem Kern 112. Zuckerstoffe aus Datteln 112. Untersss. über d. Perseït 157. Zwei neue Zuckerarten aus d. Quebrachorinde 157. Mannose IV 257. Verbb. d. Raffinose mit Basen 258. Verhalten d. invertierten Raffinose gegen Phenylhydrazin 258. Schmelzp. d. Osazone u. Phenylhydrazin-Arbeiten 258. Bildung v. Milchs. aus Raffinose u. Rohrzucker mit Basen 258. Milchs. aus Melasse 258. $\beta$-Inosit 315. Identität v. Cerebrose u. Galaktose 315. 469. Einw. d. Phenole auf Honig 390. Rotationsvermögen d. Matezits u. der Matezodambose 424. Matezit u. Matezo-Dambose 424. Neuer Inosit 425. Zur Geschichte d. Melitriose (Raffinose) 469. Bemerkungen zu d. vorstehenden Erwiderung d. Herrn Tollens 469. Synthese d. Mannose u. Lävulose 640. Pentacetyl-Lävulose 757. Synthese d. Traubenzuckers 757. Raffinose 899. Bildung flüchtiger Fetts. aus Dextrose 900. Beobachtungen über d. Raffinose 900. Zur Geschichte d. Zuckerarten 900. Mehr- oder Weniger-Drehung d. Zuckerarten 1054.
Arabinon 316. 469. 584. Xylose u. Holzgummi 469. Neue Gummiart 712.
Bestandteile d. isländischen Mooses 675.
Acetylierung d. Cellulose 21. 390. Cellulose u. ihre Formen 112. Konst. d. Flachsfaser 114. 758. Cellulose u. Alkalien 584. Konst. d. Cellulose 712. Lignin 820. Neue Methode d. Strohanalyse 1020.

### Cyanderivate.

Ammelin 900. DD. u. Schmelzp. d. Jodcyans 964.
Darst. aromatischer Rhodanverbb. 758. Schwefelcyan- u. Selencyanverbb. 934.
Propylsenföl u. neue Thioharnstoffe 584.
Adenin und Hypoxanthin 469.

### Kohlensäurederivate.

Umlagerung d. Allylharnstoffe in isomere Basen 258. Modifikation d. Harnstoffchlorid-Synthese 994.

## Aromatische Reihe.

### Allgemeines.

Einfl. gewisser Gruppen auf d. Wert des OH u. $CO_2H$ in d. aromatischen Reihe 157. Neue Darstellungsmethode d. ungesättigten aromatischen Säuren 642. Neue Chlorierungsmethode in d. aromatischen Reihe 642. Benzolformeln 859.

### Kohlenwasserstoffe.

Molekularvolum aromatischer Verbb. 425.
Umwandlung v. Derivv. d. Pentamethylens in solche d. Benzols, Pyridins u. Thiophens 22. Ersatz d. Halogenatoms im Benzolkern durch den Anilinrest 858. Einw. v. Isobutylchlorid auf Benzol bei Ggw. von $AlCl_3$ 816. Einw. v. Isobutylchlorid auf Benzol in Ggw. von $AlCl_3$ 316. Konst. des Benzols 262. 457. 505. 561. 617. 849. Einw. v. Natriummalonsäureester auf Tribromdinitrobenzol 470. Einw. v. Chromoxychlorid auf Nitrobenzol 585. 758. Einw. d. rauchenden Salpeters. auf Hexachlorbenzol 643. Umwandlung d. p- in m-Dichlorbenzol 643. Einw. v. Natriummalons. auf Tribromtrinitrobenzol 675. Einw. v. Natriumacetessigester auf Tribromdinitrobenzol 935. Hydrazobenzoldisulfos. 964. Metamerieenfrage bei Abkömmlingen d. Benzols 964. Kondensation d. Dämpfe v. Benzol u. Acetylen durch d. Effluvium 994.
Azotoluol 24. Nitroderivv. d. m-Bromtoluols 676. Einw. v. PbO auf Toluol 994.
Isomere Derivv. d. Äthylbenzols 24.
Nonaphten 426. 585. Nitrierung d. Propylbenzols 964.
Sulfoss. d. normalen Propylbenzols 528. Umwandlung v. Allyl- in Propenylbenzolderivv. 901.
Äthylxylole 859.
Phenylhexamethylen-Derivv. 114. 901.

### Phenole.

Darst. d. Alkaliverbb. d. Phenole 95*. Verbb. d. flüchtigen Fettss. mit Phenolen 585.
Chlorierung des Phenols 390. Einw. d. $H_2SO_3$ auf Tribromphenol 643. Unterss. über m-Dichlor- und m-Dibromphenol 820. Unterss. über Chlordibrom- und Bromdichlorphenol und über ihre Umwandlung in Chinone 821. Einw. v. Jodstickstoff auf einige Verbb. 1021. p-Desylphenol 1055.
Konst. d. Thymol- u. Cymolderivv. 1021.
Einw. v. Alkalien u. Ammoniak auf halogensubstituierte Chinone 24. 115. Chinonimide und Amidochinone 901. Richtigstellung 995.
Spaltungsprodd. d. Chloranils. 23. Derivv. d. m-Dichlorchinons 115. Einw. v. salzsaurem Hydroxylamin auf Paradioxy-p-chinone 390. Bromanil 712.
Isomerie d. Monohalogenthymochinone 259.
Darst. v. reinem neutralen Wollfett 867*. Einw. v. Chlor auf Brenzcatechin und o-Amidophenol III. 799.
Diamidohydrochinonäther u. Dioxychinonäther 1022.
Derivv. d. symmetrischen Dinitrosoresorcins 116.
Bindungswechsel bei Phenolen (VI. Mitt.) 116. Einw. v. Chlor auf Phloroglucin 529.
Unterss. über d. Apiol 965.

### Alkohole.

Derivv. d. o-Amidobenzylalkohols 260.
Cholesterine 25.

### Äther.

Krystallform d. Salols 316.
Bildg. d. gechlorten Benzole 27. Darst. v. Formyl-p-amidophenoläthern 368*. Monomethyl-o-anisidin 470. Chlornitroanisole 965. Ketonsynthese bei Phenoläthern 995.
p-Cyanbenzylchlorid 261. Derivv. d. p-Nitrobenzyl-Chlorids 586.
Pyrogallol-Benzeïn 821. o-Kresol-Benzeïn 822.
Xylolphtalid 27.

### Aldehyde.

Einw. v. Aldehyden u. Ammoniak auf α-Diketone 118. 390. Isomere Dichlorbenzaldehyde 217. Einw. v. Benzaldehyd auf Azobenzol 426.

### Säuren.

Konst. d. Benzhydroxams. 262. Zwei beim Erhitzen d. m-Hydrazobenzoës. mit Zinnchlorür entstehende Säuren 860.
Ersetzbarkeit d. Natriums im Natriumphenylsulfonessigäther durch Alkyle 758.
Phenylsalicyls. 860.
Umwandlung d. Acetonoxäthers in symmetrische Oxytoluyls. 262.

Oxydation d. Galluss., d. Tannins und d. d. Eichengerbss. 1056.
Chemie d. Gerbss. 118.
Phenetolphtaloyls. 822. Monomethylresorcinphtaloyls. 822.
m-Xylylmalons. 471. Bildg. d. dibenzylderivv. durch Kondensation 472. 935.
Die zwischen d. Ketonss. u. Sulfoncarbonss. bestehenden Analogieen 935. Einw. v. o-Diaminen auf Phtalaldehyds. 965.
Apiol 586. Oxydation d. Graphits 822. Dipyrogallopropions. 936.

### Ketone.

Gemischte fettaromatische Ketone 936. 1056.
Einw. v. Ammoniumformiat auf Ketone 902.

### Schwefelderivate.

Piaselenole u. Piazthiole 28. Xylylensulfide 28. Darst. v. Diäthylmercaptol 95*. o-Nitrobenzylsulfid 587. Darst. zweier Diamidobenzenylamidophenylmercaptane 703*. Darst. aromatischer Mercaptane 758. Verhalten d. Natriumphenylmercaptids gg. Isobutylenbromid 966. Organische Schwefelverbb. 995.
Synthese aromat. Selenverbb. 390.
Bildungsweisen d. Sulfonketone 760.

### Metallorganische.

Zinntetraphenyl 28.

### Amine, Amide, Imide etc.

Einw. v. Thionylchlorid auf tertiäre aromatische Amine 676. Einw. d. Benzylamins auf d. Methylenchlorid 712. Alkyl-o-phenylendiamine 761. Triäthylbenzylammonium u. Benzyltriäthylammonium 762. Einw. von Phosgen auf o-Diamine 966.
Verhalten d. Anilins zu d. Substitutionsprodd. d. Oxybenzoësss. 29. Sulfoss. d. p-Nitranilins u. p-Phenylendiamins 30. Pentamidobenzol 118. Einw. v. Anilin auf Oxalessigester u. Methyloxalessigester 316. Verhalten d. Anilins zu d. Substitutionprodd. d. Oxybenzoëss 472. Einw. v. Anilin anf Benzolhexachlorid 713.
Einw. v. Brom auf p-Toluidin 30. Kondensationsprodd. aus aromatischen Carbodiimiden und Orthodiaminen 262. Synthese d. Dioxydiphenylamins und eines Braunrotfarbstoffs 317. Paraxylidin 473. Phenyl-p-tolylamin 473. Nitrotoluidinsulfoss. 474. p-Amidodiphenylamin 474. Derivv. d. o- u. p-Tolubenzylamins 938. Einw. v. Methylenchlorid auf p- u. o-Toluidin 966.
m-Phenylendiamin 119. Konst. der aus 1-3-4-Toluylendiamin u. Bromacetophenon entstehenden Chinoxaline 475. Phen-α-phenylpazoxin 475. Oxydation d. Orthophenyldiamins 903.
Farbstoffe aus d. Gruppe d. Benzeïne 30. Weselsky's Resorcinfarbstoffe 31. Azofarbstoffe d. Naphtoresorcins 263. Resorcin- und Orcinfarbstoffe 800.
Einw. v. Benzamidin auf Acetylmalonsäureäther 476.
Einige aus d. Glycinen derivierende Lactone 119. Piazinabkömmlinge 391. Erwiderung 1023.
Ditriazolverbb. 218.
o-Nitrophenylhydrazin 33. m-Nitro- u. p-Brom-o-nitrophenylhydrazin 33. Acetylendicarbonsäureäther u. Phenylhydrazin 34. Einw. von Phenylhydrazin auf α-Oxyss. und deren Ester 264. Einw. v. Chloroform und alkalischem Kali auf Hydrazine 317. 476. Anorganische Derivv. d. Phenylhydrazins 677. Darst. v. Hydrazin aus Aldehydammoniak 762. Einw. d. Phenylhydrazins auf den Thiacetessigester 903. Nonylmethylphenylhydrazon 1023.
J. Remsen u. das Saccharin 159. Saccharin d. Handels 426. Verhalten d. Saccharins in alkoholischen Lsgg. 427. Alkylierung d. Säureamide 476. Ersatz d. Amidogruppe durch Rhodan 762.
Eigenschaften einiger Anilide 477.
Einw. v. Phtalimidkalium auf einige sauerstoffhaltige Halogenverbb 264. Substituierte Phtalimide 861. Gewinnung primärer Amine 939.
p-Nitrosodiphenyl-m-phenylendiamin 427. β-Nitroso-α-naphtylamin 427.
Einw. v. Schwefelkohlenstoff auf einige Azoverbb. u. Hydrazone 265. Rhamnodiazin 317. Triphendioxazin 478. Trinitroazoxy- und Trinitroazobenzole 530. Azimidoverbb. 531. Azocuminylchlorid 643. Semithiocarbazide 677. 904. Oxyazo- u. Amidoazoverbb. 713. Konst. d. Citrazinamids 763. Indulingruppe 996. Diazoverbb. 999. Induline 1023.
Bildg. v. Azinen aus Orthodiaminen u. Polyaminen 34. Bildg. v. Triazinderivv. 904. 1024.
Oxalendiamidoxim und Oxalenanilidoximamidoxim 266. Amidoxime u. Azoxime 266. 269. Einw. v. Hydroxylamin auf o-Cyanbenzylcyanid 267. Homoterephtalendiamidoxim u. Abkömmlinge dess. 267. Succinendiamidoxim u. seine Derivv. 267. Isophtalendiamidoxim 267. Glutarendiamidoxim u. Abkömmlinge dess. 267. Oxime 268. Benzenylazoximmethenylcarbons. 269. Einw. v. Aldehyden auf Benzenylamidoxim 270. Verhalten d. Amidoxime gg. Diazobenzolverbb. 270. Einw. v. Chloressigsäureäthyläther

auf Benzenylamidoxim 271. Oxim d. p-Tolylphenylketons 587. Nitrobenzil 678. Homobenzenylamidoxim 861. Kondensation d. Säureamide 939. Amidoxime 939. Einw. v. Chlor auf Chinonoxime 1058.

**Sulfine und Sulfone.**

Indazolderivv. 763.

**Cyanderivate.**

Sulfosäurecyamide 478. Phenylammelin u. Phenylisocyanurs 587. Synthesen mittels Phenylcyanat 904. Abkömmlinge d. p-Cyanbenzylchlorids 967.

**Kohlensäurederivate.**

Aromatisch substituierte Pseudothioharnstoffe 35. Derivv. v. Thioharnstoffen 644. Aromatische Harnstoffchloride 678. Phenyläther der Phenylthiocarbaminsäure 715. 905. Einw. v. Benzylchlorid u. Allylbromid auf Thiocarbamide 715. 905. Einw. d. Hydroxylamins auf d. Senföle 861. ψ-Selenharnstoffe 861. Monophenylthioharnstoffe 939.

**Styrolgruppe.**

Darst. d. Zimmts. u. ihrer Homologen 862. Harnstoffderivv. d. Amidozimmts. 905. Benzylzimmtsäure 1024.
Isozimmtsäure 479. 678.
Thiocumarine 119. Konst. d. Asarons 271. Darst. d. Benzalävulins. 392. Cumaron im Steinkohlenteer 392.
Safrol 1024. Eugenol 1024.
Etard'sche Reaktion 967. Aldehyde d. Hydrozimmtsäurereihe 968. Perkin'sche Reaktion 1024.

**Diphenylgruppe.**

Abkömmlinge d. Diphenylins 36. Diphenylderivv. 862. Benzidin 941.
Diphenylabkömmlinge 763.
Diphenyldisäthylen 1025.
Derivv. d. Stilbens u. Isostilbens 533.
Chloride d. Tolans 1059.
Einw. v. Ketonen auf zinkorganische Verbb. 764.
Symmetrisches Diphenyltrimethylencyanid u. Diphenylglutars. 318.
Kohlensaurer Diphenylester 764.
Abkömmlinge d. Desoxybenzoïns 906.
Reduktion v. Diketonen 715.
Euxanthongruppe 36.

**Indigogruppe.**

Theorie u. Geschichte der fünfgliedrigen Kohlenstoffringe 394. Synthesen v. Indigo aus Monobromacetanilid 393.
Truxen und Truxonderivv. 588. Bildg. v. Indenderivv. aus Dibrom-α-naphtol 942. 1025. Derivv. d. Indols 968.

**Terpene und Campher.**

Verhalten d. rechtsdrehenden Terpens aus russischem Terpentinöl zu Brom 428. Reduktion v. Terpinderivv. 429.
Camphersäuren 219. Darst. d. Hydroxycamphocarbons. 679.
Darst. v. Campheraldehyd 63*. Neue basische Campherderivv., Camphamine 160. Unterss. über d. Konst. d. Nitrocamphers β u. d. Chlornitrocamphers α 534. Sulfophenole v. Campher 863. Amethylcamphophenolsulfon 1025.
Camphersäure 318. 482. Camphersäuren 906.
Bornylphenylurethan 480. Camphorate d. Borneols 801.
Menthol 429. Einw. v. Schwefelkohlenstoff auf Menthol u. Borneol 482.

**Naphtalingruppe.**

Naphtalin u. seine Derivv. 1. 193. Isomere Naphtalinderivv. 120.
Tetrachlor-α-diketohydronaphtalin 534. Darst. d. Naphtalin-α-sulfos. 560*. Konst. v. Betanaphtol- u. Betanaphthylaminsulfosäure 644. α-Amido 1,3'-Naphtalindisulfosäure 645. α-Naphtylamindisulfosäure 645. Sechsgliedrige Ringsysteme 823. 1 : 4-Nitronaphtalinsulfos. 863. Derivv. d. 1 : 3-Dichlornaphtalins 863. 1 : 8-Chlornaphtalinsulfosäure 864. Einw. d. HJ auf 1—5-Nitronaphtalinsulfosäureamid 1000. Charakteristik d. Hydrierungsprozesses 1026.
α-Naphtylamin- u. α-Naphtol-ε-disulfosäure 272. Fabrikation, Darst. v. μ-Amidonaphtol 301*. Darst. v. Jodverbb. d. Thymols u. β-Naphtols 368*. Darst. v. Amido-β-naphtol- u. α-β-Dioxynaphtalindisulfoss. 368*. Alicylisches β-Tetrahydronaphtol 481. Aromatisches α-Tetrahydronaphtol 482. 2,7-Dioxynaphtalin 716. Verbb. d. Benzotrichlorids mit Phenolen 826. ar-β-Tetrahydronaphtol 864. Tetrahydro-β-naphtylamin 864. Reaktionen d. α- u. β-Naphtols 1000.
Derivv. d. Nitro-β-naphtochinons 482.
Dichlor-α-naphtochinondichlorid 802.
α-Oxynaphtoëmonosulfos. 764. β-Dinaphtylharnstoffchlorid 764.
Di-β-naphtylenketonoxyd 319. α- u. β-Phenonaphtoxanthon u. Methyloxanthon 865.
α-β-Dinaphtylamin 272. α-Naphtylamin-ε-disulfos. 395. Spaltung d. alicyclischen 1,5-Tetrahydronaphtylendiamins 589.

**Phenanthren- und Anthracengruppe.**

Phenanthridin 273. Fichtelit 319. Konst. d. Fichtelits 320. Best. d. Gerbstoffes 865.
Derivv. d. Dianthryls 38. Höchste Hydrüre

v. Anthracen u. Phenanthren 39. Homologe d. Anthracens u. Anthrachinons 320. 488.
Synthese d. Chrysens 395. Amidochrysen 764. 865.
Konst. d. Santonins 39.
Verbb. d. Phenanthrenchinons mit Metallsalzen 121. 395. Hystazarin 942.

### Pyridingruppe.

Triketonsäureäther 273. Synthesen v. Alkoholss. d. Pyridinreihe 484. Pyridinabkömmlinge aus Anilidobrenzweins. 717. Pyridinderivv. aus Propionaldehydammoniak u. Propionaldehyd 764. 1001. Pyridin u. seine Beziehungen zum Chinolin, Isochinolin u. d. Alkaloïden 906. β-Methylpyridylketon 944. Einw. v. Methyljodid auf d. Tetramethylhydropyridin 968. Einw. v. Methyljodid auf Pentamethyldihydropyridin 968. Neues Lutidin 1001. Carbonss. d. α- u. β-Phenylenpyridenketons 1026.

### Chinolingruppe.

Krystallographische Mitteilungen über Derivv. d. Bromchinoline 13. Dibromchinoline 39. Gebromte Derivv. d. Chinolins 40. o-m-Dibromchinolin u. einige Derivv. d. m-Bromchinolins u. d. ana-Bromchinolins 40. α-Cinnamenylcinchonins. u. α-γ-Chinolindicarbons. 41. Bromchinolinsulfoss. 121. Sulfoss. d. γ-Bromchinolins. 122. Sulfoss. d. ana-Bromchinolins 122. Derivv. d. o-Oxychinolins 123. p-Bromchinolinsulfos. und ana-Nitro-p-bromchinolin 123. Oxychinolinsulfoss. 124. o-Oxychinolin-ana-sulfos. 321. α-Bromchinolin 322. p-Oxychinolinsulfos. 536. Metallochinolide und Chinolindoppelsalze 718. Einw. d. Chinolins auf Kupfervitriol 865. Nitro- und Chlorderivv. d. β-Methyl-δ-oxychinazolins 907. Chinolinringbildg. 944. Äthandichinolylin 1001. Reduktionsprodd. d. Chinolins 1027.

### Weniger bekannte Körper.

Frangulin 323. 679. Tiliacin 429. Benzoësäureester d. Kohlenhydrate, d. Glykosamins u. einiger Glykoside 826.
Methysticin 124.
Krystallographische Unters. einiger Substanzen 14. Eine Anw. d. Thermochemie 41. 646. Fluorhydrate organischer Basen 42. Narcotin 42. 43. Darst. v. Cocaïnhalogenalkylen 63*. Darst. v. Oxydationsprodd. d. Benzoylecgonins und d. Ecgonins 63*. Die durch Kali aus d. Halogenalkylaten d. Papaverins entstehenden Basen 125. Alkaloide d. Wurzeln v. Stylophoron diphyllum u. Chelidonium majus 220. 589. Krystallform d. Chelidonins 221. Belladonnin 274. Eine mit d. Chinin isomere Base 274. Cinchonamin 323. Umwandlung einiger Alkaloide im Samenkern bei d. Keimung 429. Hydrastin 484. Bildg. d. Nitrate in d. Pflanzen 486. Papaveraceenalkaloide 589. Berberin u. Hydroberberin 590. Hydrastin 646. Taxin 680. Rechtscocaïn 680. 908. Nebenprod. d. technischen Cocaïnsynthese 681. 908. Methylcocaïn 718. Aricin 719. γ-Coniceïn, Conyrin und inaktives Coniin 765. Damascenin 827. Caffeïntrijodid 828. Äthoxycaffeïn 865. Käufliches Hyoscinhydrobromid 908. Neue Base aus d. Wurzeln v. Scopolia atropoïdes 908. Berberisalkaloide 909. Alkylhydrastine u. deren Derivv. 968. Darst. optisch aktiver Tropas. u. optisch aktiver Atropine 1055. Solanidin d. Kartoffelkeime 1060.
Darst. u. Eigenschaften aschefreien Albumins 125. Die albuminoïden Substanzen d. Hühnereiweifs 126. Nucleïnss. 126. Gerinnung v. Eiweifs etc. durch Hitze 275. Wrkg. d. Resorcins auf Hühnereiweifs 324. Schwefelgehalt d. aschefreien Albumins 395. Thermochemische Unters. über d. Seide 591. Verbb. über Ricin 592. Gerinnung von Eiweifs durch Hitze 592. 909. Nukleïne 719. Neues Vorkommen geformten Eiweifses 719. Das beim tiefen Zerfall d. Eiweifskörper entstehende Proteïnochromogen 802. Gerinnung von Proteïnstoffen 909. Metaphosphors. im Nucleïn d. Hefe 1028. Verb. des Glutins mit Metaphosphors. 1028.
Eucalyptusöl 44. Campheröl 44. Ätherisches Öl d. Betelblätter 44. Indische Fettöle 127. Rosmarinöl 127. Cajeputöl 127. Norwegisches Kümmelöl 221. Fälschung d. französischen Terpentinöls 221. Wintergrünöl u. Birkenöl 396. Ätherisches Öl v. Daucus Carota 486. Ätherisches Öl d. Massoyrinde 536. Indisches Geraniumöl 1001.
Einw. v. Chlor auf Hämatoxylin 865.
Derivv. d. Cantharidins 681. Peucedanin 765. Ostruthin 766. Bestandteile von Quassia amara L. u. Picraena excelsa Linds 866.
Kryst. Substanz aus d. Früchten versch. Citrus-Arten 719.

## V. Gärungschemie und Bakteriologie.

Hefezellen als Amöbennahrung 45. Verdauungsfermente 46. 913. Entwickelung u. praktische Bedeutung d. Hefeforschung 89. 325. 430. Einfl. d. Lüftung auf die Gärung 90. 681. Gärungshemmende Wrkg. d. Kieselfluor- u. Bromfluorwasserstoffs. 324. Best. d. diastatischen Kraft d. Malzextraktes 324. Diastase 326. 682. Bestimmung der Verzuckerung 429. Wrkg. d. ungeformten Fermente 681. Enzymologie 681. Alkoholisches Extrakt d. Bierhefe 682. Reine Gärung v. Mannit u. Glycerin 803. Numerisches Wachstum d. Hefenzellen 803. Verminderung d. Gärkraft d. ellipsoïdischen Hefe d. Weins durch Kupfersalze 803. Invertierende Fermente 909. Saccharomyces 910. Alkoholische Gärung 1002. Alkoholische Gärung d. Invertzuckers 1002.

Eigenbewegung bei Mikrokokken 46. Morphologie u. Biologie d. Soorpilzes 46. Einw. d. Kaffeeinfuses auf die Bakterien 47. Neue Bildg. d. Oxals. 47. Gehalt d. Bodens an Bakterien 47. Mikroorganismen einer Quelle aus d. Kalkformation v. Havre 48. Typhusbacillen in typhösen Dejektionen 48. Moschuspilz 49. Einw. gesättigter Kochsalzlsgg. auf pathogene Bakterien 49. Diphtheriebacillus 49. Fermentgehalt der Sputa 49. Mikroorganismen d. Verdauungskanals 49. Bakterienbefunde bei Leicheninfektionen 49. Sozojodol 50. 329. Milchzersetzungen durch Mikroorganismen 50. 537. Choleravibrionen im Taubenkörper 91. Best. d. antiseptischen Wertes chemischer Präparate 326. Diastatische Fermente, ausgeschieden durch Bac. heminecrobiophilus 326. Rolle d. Bakterien bei d. Veränderung d. Eiweifsstoffe auf d. Blättern v. Pinguicula 326. Bakteriologische Unters. d. Meerwassers in d. Nähe d. Küste 329. Ein indigoblauen Farbstoff erzeugender Bacillus aus W. 329. Schleimige Milch 330. Die Hyposulfite als Antiseptica 330. Vibrio Metschnikoff u. sein Verhältnis zur Cholera asiatica 330. Bakterien vernichtende Eigenschaften d. Milch 330. Erreger d. schleimigen Milch 431. Organismus d. sogenannten langen Weins 431. Tetanusbacillus 432. Indolreaktion d. Typhusbacillen 432. Bakterio-chemische Unterss. 433. Neues Fleischgift 434. Reinkultur d. Actinomyces 434. Lehre v. d. Antisepticis 537. Leim u. Fibrin lösende u. diastatische Fermente d. Mikroorganismen 537. Milchsäureferment 537. Wurzelknöllchen d. Leguminosen 539. Zers. d. Eiweifses durch Bacillen d. malignen Ödems 682. Zers. d. Leims durch anaërobe Spaltpilze 683. Gutachten über ein Mineralwasser v. Arad 683. Bacillus mesentericus vulgatus 683. Wachstum d. Rauschbrandbacillus 684. Tuberkelbacillus 684. Anaëroben 684. Sporenbildg. d. Milzbrandbacillen 685. Nachweis d. Typhusbacillen 685. Neues Ptomaïn: Bact. Allii 686. Chromogene Funktionen d. Bacillus pyocyanicus 686. Schleimige Gärung 804. Ferment Wrkg. d. Bakterien 804. Desinfizierende Wrkgg. v. Höllensteinlsgg. 805. Desinfektol 805. Synthetische Carbols. 805. Einw. d. Leuchtgases auf d. Lebensthätigkeit d. Mikroorganismen 806. Antiseptische u. physiologische Wrkg. d. Kieselfluorammoniums 806. Einw. d. menschlichen Magensaftes auf krankheitserregende Keime 806. Vorkommen pathogener Mikroorganismen im Mundsekret 806. Keimfreiheit d. Milch 806. Einw. d. Ozons auf Bakterien 807. Bakteriengifte 807. Verhalten d. leuchtenden Bakterien zum O 808. Giftige Prodd. saprogener Darmbakterien 808. Salpetrigs. Indolreaktion zur Erkennung d. Cholerabakterien 809. Dauer d. Lebensfähigkeit d. Typhus- u. Cholerabacillen in Fäkalmassen 809. Bakteriologische Unterss. v. Hagel 810. Durchgang v. Bakterien durch die Haut beim Einreiben 810. Parasiten d. Malaria 810. Ein Antagonist d. Milzbrandes 810. Pathogene Eigenschaften d. Staphylokokkus pyogenes aureus 810. Desinfizierende Mittel u. Methoden 911. Desinfektionsapparate 911. Bakterien normaler und abnormaler Milch 912. Ein Pseudotyphusbacill. 1003. Mikroben d. Rinder-Hämoglobinurie 1003. Wirkungsweise d. Mikroorganismen auf den Tierkörper 1004. Bakteriengattungen mit Mycelien 1004. Milzbrand 1004. Nitrifikationsorganismen 1061. Schwefelbakterien 1062. Reduktion d. Nitrate durch Keim. 1063. Reduktionsvermögen d. Mikroorganismen 1063. Weitere Bemerkungen zu d. Abhandlung v. L. de Blasi u. G. R. Travali: „Reduktionsvermögen d. Mikroorganismen 1063. Nitrifikation u. Denitrifikation d. Ackererde 1063. Bakterioktene u. Pyoktene 1063. Ammoniakgärung d. Harns. 1064. Bakteriengehalt d. Milch 1064.

# VI. Physiologische Chemie.

## Allgemeines.

Biologische Wirkg. anorgan. Substanz 912.

## Pflanzenchemie.

### Bestandteile der Pflanzen.

Protoplasma-Bewegung in ihrer Beziehung zum Sauerstoffdruck 766.
Stickstofffreie Reservestoffe d. Samen von Lupinus luteus 160. Auftreten u. Verhalten d. Salpeters. in d. Pflanzen 592. Zuckerbildende unlösliche Kohlenhydrate in Samen 766. Pflanzenzellmembrane 828.
Intercellularsubstanz 593.
Physiologie d. Protoplasmas 396. Wahre Struktur d. lebendigen Protoplasmas 593. Struktur d. Protoplasmas 594.
Carotin 162. Carotin im Pflanzenkörper und Farbstoff d. Chlorophyllkorns 163. Farbstoffe d. Zapfen von Abies excelsa 164. Farbstoff d. Diaptomus 594. Peridineenfarbstoffe 767. Saft u. Farbstoff v. Phytolacca 767.
Lokalisation d. die Blaus. liefernden Substanzen in den Mandeln u. im Kirschlorbeer 768. 912. Vorkommen d. Gerbstoffes 1005.
Kalksalze u. Kieselsäure in der Pflanze 396. Vorkommen v. Jod 396. Vorkommen v. Bors. in d. Gewächsen 594. Verteilung d. Aluminiums in d. Pflanzen 768. Molinia coerulea 768.
Analyse d. Samen v. Calycanthus glaucus 594. Chemische Unters. d. Trüffel 768. 769.

### Pflanzenphysiologie.

Licht als Lebensbedingung d. Pflanzen 164. Reservecellulose 165. Ursache d. Saftsteigens 165. Pilzsymbiose d. Leguminosen 166. Chemie d. Blattkeimes 829. Keimung d. Gramineen 1006. Wirkg. d. Elektrizität auf d. Gewächse 1065.
Assimilation d. Kohlenstoffes durch grüne Pflanzen 168. Einfl. organischer Säuren auf d. normalen Gaswechsel d. Pflanzen 168. Chlorophylle Pflanzen, welche kein O im Licht entwickeln 595. Wachstum d. Gerstenpflänzen 769. Gasarten in d. Blasen d. Fucaceen 1006.
Einfl. d. Blätter u. d. Lichts auf die Entwickelung d. Kartoffelknollen 769.
Verhalten d. Gerbstoffes in d. Pflanzen 397.
Einw. v. Formaldehyd auf Pflanzen 398. Bedeutung d. Chlors in d. Pflanze 769.

## Tierchemie.

### Bestandteile des Tierkörpers.

Theorie d. Blutgerinnung 169. Absorptionsverhältnisse verschiedener Hämoglobine 170. Tierische Wärme 170. Koagulationsfrage 171. Gehalt des Arterien- u. Venenblutes an Trockensubstanz 398. Alkaleszenz d. Blutes 595. Gerinnungstheorie d. Blutes 595. Dissociation d. Oxyhämoglobins 596. Permeabilität der roten Blutkörperchen in Verb. mit den isotonischen Koëffizienten 829. Arterielles und venöses Blut verschiedener Gefäfsbezirke 829. Blutfarbstoff 830. Myohämatin 830. Wirkungsweise der Gerinnungsfermente 912.
Einfl. d. Hämoglobins auf Sekretion u. Zus. d. Galle 399. Diastatisches Ferment d. Leber 596. Zeitlicher Verlauf der Ablagerung u. d. Schwindens d. Glykogens 830. Molekulargewicht d. Cholals., des Cholesterins und Hydrobilirubins 1007. Eisen in d. Galle 1007.
Peptone u. ähnliche Substanzen 171. Neurokeratin 831.
Die tierischen Melanine u. das Hämosiderin 1007.
Tierisches Gummi im Harn 399. Urohämatoporphyrin u. Urobilin 400. Vorkommen d. Milchs. im menschlichen Harn 596. Farbstoff melanotischer Sarkome 831. Urethan im alkoholischen Extrakt d. normalen Harns 832. Einfl. d. kohlensauren u. citronensauren Natrons auf d. Ausscheidung d. Alkalien 913. Ausscheidung v. Cystin durch Gärung 1068.
Knochenmark 832. Unters. d. Rindermarks 1008.
Milch v. gesunden, kastrierten u. kranken Kühen 596. Milch d. Seelöwen 597.
Speichel und physiologische Wirkung des Rhodankaliums 172.
Verbreitung u. Bedeutung des Eisens im animalischen Organismus 597. Mariner Kalk u. Tiefseethon 832.

### Tierphysiologie.

Einfl. d. Glycerins, d. flüchtigen u. festen Fettss. auf d. Gaswechsel 172. Atmung d. Würmer 833. Einfl. d. Muskelarbeit, d. Hungers u. d. Temperatur auf d. Entwickelung v. Kohlens. 1069.
Wirkg. d. Leberzelle auf d. Hämoglobin 174. Verhalten d. Traubenzuckers zu d. Eiweifskörpern d. Blutes 598. Oxydationen im Blute 833. Verhalten d. Blutes bei gesteigerter Kalizufuhr 833. Blutgerinnung u. Thrombose 913.
Physiologische Albuminurie 174. Einfl. v. Sauerstoff-Inhalationen auf d. Stickstoffprodd. im Harn 174. Alkaliausscheidung

d. Fleischfresser 770. Eisenausscheidung durch d. Harn 770.
Verhalten v. Infusorien gegenüber Wasserstoffsuperoxyd 174.
Verdaulichkeit v. Rind- u. Fischfleisch 175. Einfl. d. Massage auf d. Stoffwechsel 175. Künstliche Verdauung d. Proteïnstoffe 176. Löslichkeit von Bestandteilen der Samen in Lsgg. v. Ptyalin, Pepsin und Trypsin 400. Einfl. d. Eiweifses auf d. Verdauung d. N-haltigen Nährstoffe 401. Einfl. d. Galle auf d. Verdauung d. Stärke 401. Einfl. v. Magengärungen a. d. Fäulnis im Darm 402. Eiweifsumsatz beim hungernden Menschen 403. Einfl. des Wassertrinkens auf d. Ausscheidung d. Harns. 597. Stickstoffbest. 598. Muskelarbeit u. Stickstoffumsatz 598. Stickstoffausscheidung durch den Schweifs 599. Einfl. d. Muskelarbeit auf d. Harnstoffausscheidung 600. Methylmercaptan als Bestandteil d. menschlichen Darmgase 600. Peptische Wirkg. d. Magensaftes beim Neugeborenen u. Fötus 600. Resorption verschiedener Fette aus d. Darmkanale 833. Verdaulichkeit gekochter Milch 884. Resorption u. Assimilation d. Nährstoffe 834. Zuckerzersetzendes Ferment im Chylus 914. Gröfse d. Harnsäureausscheidung 1008. Natürliche u. künstliche Verdauung 1069. Verhalten einiger Thiophenderivate im tierischen Stoffwechsel 1070.
Lehre v. d. Fettresorption 177.
Cholagoge Wrkg. d. Olivenöls 178. Wrkg. organischer Farbstoffe auf das Gefieder d. Vögel 179. Wrkg. konstitutionell verwandter chem. Verbb. auf d. tierischen Organismus 180. Physiologische Unterss. d. Cyanwasserstoffs 181. Solanin u. Solanidin 403. Einfl. v. Curare u. Veratrin auf die quergestreifte Muskelfaser 404. Physiol. Unters. über HCy 404. Verbrennung des Brenzcatechins im Tierkörper 404. Physiologische Wrkg. des Asparagins 404. Verhalten d. Schwefels im Organismus u. Nachweis der unterschwefligen Säure im Menschenharn 405. Wirkg. d. Narcotica a. d. Eiweifszerfall 406. Korrelation zwischen d. Zus., der Struktur u. d. physiologischen Wirkung chem. Verbb. 600. Wrkg. d. Saccharins 602. Zur Saccharinfrage 602. Einfl. d. Lithiumcarbonats auf d. Stickstoff-Stoffwechsel 603. Solvinpräparate 603. Verss. mit Solvinpräparaten 603. Einfl. d. Saccharins auf d. N-Umsatz 771. Physiologische Wrkg. d. selenigen Säure 771. Wirksamkeit des Saccharins 834. Ein aus Afrika stammendes Fischgift 914. Ausscheidung d. Salicyls. u. d. Umwandlungsprodd. d. Benzylamins in d. tierischen Organismus 914. Einfl. einiger Narcotica auf d. Eiweifszerfall 914. Zus. u. Anwendung d. käuflichen Saccharins 1009.

## VII. Medizinische Chemie.

Physiologische u. therapeutische Wrkg. d. persischen Tabakes (Tumbéki) 91. Chemische Konst. u. physiologische Wrkg. 91. Chemische Behandlung v. Cryptogamenkrankheiten 91. Die Teerfarben mit besonderer Berücksichtigung auf Schädlichkeit u. Gesetzgebung 92. Ptomain d. Tollwut 93. Konträre Wrkg. d. Fiebermittel 93. Spermin 94. Quecksilberzinkcyanidgaze 94. Vergiftung durch Nitrobenzol 94. Vergiftung durch Roburit 94. Vergiftungsfall mit Thioresorcin 95. Entharungsmittel 406. Ist das gelbe Blutlaugensalz giftig? 407. Vorkommen von Quecksilber in den Bandwürmern 407. Exalgin 407. Wrkg. verschiedener Digitaline 407. Echugin 408. Perubalsam 408. Physiologische u. therapeutische Wrkg. d. Chloralurethans 408. Fugugift 408. Diuretische Wirkung des Zuckers 409. Cystinurie u. Morbus maculosus Werlhofii 409. Verhalten des Chloroforms im Organismus 409. Bakteriologische Unters. des Trichophytie (Herpes tonsurans) 409. Nutzen einiger neuerer Arzneimittel 487. Neues Fiebermittel 487. Aristol 487. Verwendbarkeit v. Phenylhydrazinderivv. als Fiebermittel 488. Antipyretische Verss. 488. Antipyretische Wrkg. d. Pyrodins u. Acetylphenylhydrazins 488. Wirkg. d. Phenacetins auf d. Stoffwechsel d. gesunden Menschen 489. Diuretin 489. Antiseptischer Wert d. Essigs. in d. Geburtshülfe 489. Stoffwechselanomalien 489. Einfl. des Saccharins auf d. Verdauung 601. Bedeutung d. Ozons als Desinfiziens 686. Hydroxylamin u. seine Verwendung in der Therapie d. Hautkrankheiten 687. Sauerstoff u. Ozon in d. Therapie u. ihre Bereitung in d. Apotheke 687. Creolin 688. Giftigkeit d. Creolins 688. Anästhesierende Wrkg. d. Ouabains u. des Strophantins Arnaud's 688. Infektiosität d. Fleisches bei Tuberkulose 688. Infektiosität des Fleisches perlsüchtiger Rinder 688. Ptomaïne im Harn bei Infektionskrankheiten 689. Infektiosität

d. Milch tuberkuloser Kühe 689. Wirksamkeit des tuberkulosen Giftes 689. Malariainfektion 690. Bakterienfeindliche Wrkgg. d. Blutes u. Blutserums 690. Ätiologie d. Influenza 690. Typhusgift 690. Entstehung der Diphtherie 691. Intoxikationen durch Nitrokörper d. Benzolreihe 915. Vergiftung durch Wassergas 915. Art d. Giftwirkung d. chlorsauren Salze 915. Vergiftung durch Salzs. 915. Verhalten d. Magensaftes u. d. Magens beim Diabetes mellitus 916. Bakterienfeindliche Wrkgg. d. Blutes 916. Calciumjodat als Antisepticum 916. Aseptik, Antiseptik u. d. salicylsauren Kresole 916. Glykogen in pathologischen Neubildgg. 917. Hypnal 917. Aufnahme u. Best. von Salol in Verbandstoffen 917. Ausscheidung d. Antipyrin durch d. Milch 969. Desinfektion ärztlicher Bürsten 969. Biologische u. Toxische Wrkg. d. Hydroxylamins 969. Jodzahl d. Harne 970.

## VIII. Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Petroleumraffinerie 128. Dampfdesinfektionsapparate 128. Bildg. v. Schwefelzinn in Weifsblechbüchsen 128. Gefährlichkeit d. Carbonöfen 128. Schweflige Säure in Konserven 129. Beitrag zur praktischen Hygiene 129. Gutachten über Saccharin 130. Wasserunterss. 409. Nachw. v. Schwefelzinn u. Moiréebildg. in Weifsblech-Konservenbüchsen 410. Desinfektionsapparate 410. Desinfektion d. Latrinen mit Kalk 411. Verwendung von Carbolseifenlsgg. zu Desinfektionszwecken 412. Unterss. über d. Entstehung d. Kurzsichtigkeit 412. Beziehungen d. Cholera zu d. Wasserverhältnissen in Peterhof 604. Unters. der Abwässer 604. Brauchbarkeit d. „Filtres sans pression“ 720. Leistungen d. Sandfiltration 720. Desinfizierende Eigenschaft d. Chlorkalks 721. Vorkommen v. Zinn in Konserven 721. Kupfer im Parmesankäse 721. Nervenfieber und Milchwirtschaft 722. Einfl. d. Münchener Kanalisation auf die Isar 866. Gerichtliche Begutachtung von Nahrungs- und Genufsmitteln 867. Abwasserreinigung d. Stärkefabrik Salzufien 867. Wasserversorgung u. Flufsverunreinigung 868. Eisenbahnhygiene 868. Darmtyphus u. Wasserleitung 868. Kohlenoxydvergiftung bei Teerdestillation 868. Beziehung d. Kleidung z. Hautthätigkeit 869. Darst. wohlschmeckenden W.'s durch Dest. 951*.

Chemische Unters. v. Kakao-Erzeugnissen 130. Milchpulver 131. Löslicher holländischer Kakao 131. Gewinnung v. Lab und Pepsin 131. Büffelmilch 131. Das Shoyn 132. Frankfurter Essigessenz 132. Analyse d. weifsen Sojabohne 133. Milchkontrolle u. Feser's Laktoskop 133. Zentrifuge v. Burmeister u. Wain 133. Margarine-Gesetz 134. Kultur u. Fälschung d. Thees 413. Tannin im indischen u. Ceylonthee 413. Zus. d. Milch frisch- u. altmelkender Kühe 414. Konservierung gegorener Getränke durch Elektrizität 490. Abnorme Milch 491. 869. Zus. d. Kuhmilch 604. Unters. v. Milch 604. Wertbest. d. Kaffeesurrogate 605. Sterilisierte Milch 605. Wachholderbranntweinunters. 605. Butterunterss. in den Niederlanden 605. Kokosbutter 606. Zus. d. Milch u. Milchereiprodd. 722. Milchunterss. 723. Konservierungsmittel für Fleisch 723. Stachys tuberifera 870. Knollen v. Stachys tuberifera 870. Verbesserung d. Mehls 870. Sibirische Cedernüsse u. ihre Bestandteile 1070. Konservierende Eigenschaften von Boroglycin, Boroglycinlauge u. Boroglycin-Konservesalz 1071. Pasteurisieren der Milch 1071. Geschälter Reis 1071. Konservierung der Milch 1072.

Verfälschungen v. gestofsenem Pfeffer 134. Künstl. Kaffeebohnen 135. Nachw. v. Weins. in Citronens. 414. Verbot d. Bors. für Konserven 414. Verfälschungen v. Nahrungsmitteln in den Vereinigten Staaten 414. Verfälschung d. Thees in China 414. 491. Verfälschungen v. Nahrungsmitteln in Brasilien 414. Gesetzliche Best. über d. Verfälschung v. Nahrungsmitteln 414. Verfälschung d. Milch 491. Fälschungen v. Seife, Knochenkohle u. Butter 606. Unters. einiger Kaffeepräparate 606. Deutsche Butterfarbe 724. Verfälschung v. Cacaofabrikaten 1073. Verfälschung d. Weinessigs 1073. Nachweis v. Oliventrestern im Pfeffer 1074. Kaffee-Appreturen 1074.

## IX. Pharmazeutische Chemie.

Antiseptische Seifen 64*. Darst. von Diäthylsulfonmethyläthylmethan 368*. Arsengehalt d. rohen Salzs. 434. Galmei 434. Photo-chemische Reaktion 434. Reinigen v. Flaschen 434. Kalkwasser 434. Kupferhaltiges Sodawasser 435. Einw. von Cyanwasserstoff auf Kalomel 435. Bromäthyl 435. Creolinum purissimum Pearsoni 436. Abweichendes Vorkommen v. Glycerin 436. Antibakterikon 436. Sublimatverbandstoffe 436. 437. Kawa 436. Zersetztes Chloroform 437. Exalgin (Methylacetamilid) 438. Verdünnungs-Tabellen für d. Praxis 439. Vermeintliche Lsg. von Leberthran durch Malzextrakt 439. Liquor ferri albuminati 439. Eucalyptol 439. Wertbest. d. Monobromcamphers 440. Bestandteile v. Scopola carniolica 440. Suzygium Jambolana 440. Evonymin 441. Opiumindustrie im nördlichen Westindien 504*. Ozonwasser 646. Synthetische Carbols. 647. Vergleichende chemische Unterss. einiger Antipyrinsorten 647. Creolin 647. Orexin 648. Verbb. d. Pyridins mit Quecksilbersalzen 648. Einfl. d. Antipyrins auf d. Löslichkeit d. Chinins 648. Aristol 648. Aloïn, Barabados., Curaçao- u. Natal-Aloë 649. Einw. v. Antipyrin auf Chloralhydrat 649. Exalgin u. seine Unterscheidung v. Antifebrin u. Phenacetin 649. Curare 650. Bestandteile d. Scopolia atropoides 651. Papaver Rhöas 651. Bestandteile von Anisodus luridus 652. Bildung von Invertzucker in Frucht- u. anderen Sirupen 652. Darst. v. Chloralformamid 704*. Reinigung v. Benzin 917. Trichloraldehydphenyldimethylpyrazolon 917. Reduktion v. $AgNO_3$ durch Bittermandelöl 918. Hydracetin 918. Anthrarobin 918. Ausbeute an HCN bei d. Destillation v. Fol. laurocerasi 919. Sublimat in Verbandstoffen u. Seife 919. Weifse Seifenwurzel 919 Sublimat in Verbandstoffen bei Ggw. v. Bors. 919. Indische Fragmente 919. Unters. d. Schin-Seng-Wurzel 920. Blatta orientalis 920. Insektenpulver 971. Neue Antipyretica 971. Sublimatverbandstoffe 972. Der wirksame Bestandteil d. Insektenpulvers 972. Verb. v. Antipyrin mit Chloralhydrat 972. Verfälschungen d. Ricinusöls 973. Sterilisation v. Catgut 973.

## X. Agrikulturchemie.

### Dünger.

Düngerverss. 181. Mineralstoffgehalt u. Düngerwert d. Becherhülle d. Buche 182. Verfälschungen v. Chilisalpeter mit Stafsfurter Kalisalzen 182. Fischdünger 182. Methangärung d. Düngers 183. 184. 772. Superphosphatgips 221. Düngung auf Grund d. Bodenanalyse 222. Düngungsverss. auf leichten Sandparzellen 456*. Düngungsverss. auf schwerem Boden 456*. Verwendung v. Natronsalpeter u. schwefelsaurem Ammoniak 456*. Stallmist-Versuche 456*. Düngungsverss. mit verschiedenen Phosphaten 456*. Düngungsverss. im Donaumoos auf Wiesen und Ackerland 456*. Konst. d. Knochenmehls 491. Fettgehalt d. Knochenmehles 492. Superphosphatgips u. Gipsphosphat 492. Wert d. Phosphors. d. Thomasschlackenmehles 771. Bedeutung d. Phosphors. animalischen u. mineralischen Ursprungs für d. Produktion d. Zuckerrübe 771. Natürliche u. metallurgische Phosphate 771. Einfl. d. Feinheitsgrades d. Thomasphosphatmehles 772. Düngungsfragen 920. Düngertrockner 921. Stickstoffverlust beim Faulen stickstoffhaltiger organischer Substanzen 1065.

### Bodenkunde.

Zus. d. Löfses aus d. Döbeln-Lommatzscher Pflege 184. Die russischen Schwarzerden 184. Moorboden als landwirtschaftlicher Kulturboden 185. Erschöpfung d. Bodens durch die Kultur ohne Dünger 187. Nitrifikation d. Ammoniaks 188. Einfl. d. Pflanzendecke u. d. Beschattung auf d. physikalischen Eigenschaften d. Bodens 456*. Verhältnis d. Meteorologica u. einiger physikalischen Eigenschaften d. Bodens zum Pflanzenwachstum 456*. Einfl. d. Waldes u. d. Bestandesdichte auf d. Bodenfeuchtigkeit 456*. Kalidüngung auf Moorboden 772. Düngung auf Grund d. Bodenanalyse 772. Nitrifikation u. Fixation d. Stickstoffs im Erdboden 772. Absorption v. $NH_3$ durch d. Ackererde 773. Isolierung d. Nitrifikationsfermentes 774. Bildg. v. Ammoniak u. flüchtigen Stickstoffverbb. aus

Ackererde u. Pflanzen 774. Fixierung d. Stickstoffes durch d. Ackererden, Einfl. d. Elektrizität 774. Der Nitrifikationsprozefs u. seine spez. Gärung 774. Wechselwrkg. zwischen d. Ackererde u. d. atmosphärischen Ammoniak 922. Fixierung d. freien Stickstoffs 922. Unterss. über d. Kohäreszenz d. Bodenarten 952°. Verhalten d. atmosphärischen Niederschläge zur Pflanze u. zum Boden 1066. Einfl. d. Farbe d. Bodens auf dessen Feuchtigkeitsverhältnisse u. Kohlensäuregehalt 1067.

**Kulturversuche.**

Zus. d. Sorghosamen 222. Ertragsfähigkeit der Luzerne verschiedener Herkunft 222. Ergebnisse zwölfjährigen ununterbrochenen Kartoffelbaues auf d. Versuchsfeldern zu Rothamsted 492. Frühzeitige u. späte Rassen v. Zuckerrüben 504°. Wachstum d. Mais 504°. Düngungsverss. in d. Provinz Hannover 504°. Stickstoffdüngung d. Zuckerrübe 504°. Mehltau d. Äpfelbäume 504°. Verss. über den Anbauwert verschiedener Getreide-Spielarten 504°. Anbauverss. mit Rotkleesaaten 504°. Wurmkrankheit d. Hafers 504°. Hopfenkulturversuche 504°. Kulturversuche mit verschiedenen Rübenvarietäten 616°. Anbauversuche mit Zuckerrübenspielarten 616°. 952°. Gehalt verschiedener Kartoffelarten an Stärkemehl 774. Anbauverss. mit Rotklee u. Kleegrasgemengen 952°. Praktische Düngungsverss. durch den Landwirt 984°.

**Futtermittel und Fütterungsversuche.**

Vergiftung v. Pferden durch Leinsamenmehl 189. Futterwertverminderung d. Rotkleeheus durch Verregnen 223. Verss. über Ensilage in Rothamsted 223. App. zum Trocknen v. Futtermitteln 223. Verss. über Ensilage auf d. Crawley Mill Farm in Woburn 223. Peucedanum eurycarpum, eine amerikanische Nährpflanze 493. Unters. einer Kartoffelschlempe 494. Häringsfutterkuchen 494. Nutzungswert verschiedener käuflicher Kraftfuttermittel 504°. Konservierung v. Grünfutter mittels Schwefelkohlenstoff 504°. Einbeizen v. Mais- u. Hülsenfruchtsaatgut 504°. Beobachtungen bei d. Qualitätsprüfung d. Futtermittel 504°. Trocknung d. Rübenschnitzel u. App. v. Büttner & Meyer 560°. Preßfutter 616°. Gehalt verschiedener Futterstoffe an Senföl 774. Unters. v. Grasarten 775. Ranzigkeit d. Fettes in d. käuflichen Futterstoffen 775. Holzwolle als Streumaterial u. ihre Zersetzungsfähigkeit 923. Schweizerische Laktina 923. Giftigkeit u. Entgiften d. Radensamens 924. Einfl. d. Dämpfens auf d. Nährwert d. Lupinen 1067. Beigabe v. Ammoniumsalz zu einem an Eiweifsstoffen armen, aber an Kohlenhydraten reichen Futter 1068. Einfl. d. Futters, animalischer Idiosynkrasie u. Race auf d. Zus. d. Butter 224. Stickstoffgehalt d. Kuhmilch 494. Best. d. Trockensubstanz. resp. d. Fettgehaltes d. Milch 494. Fütterungsverss. mit Milchkühen 504°. Fütterungsverss. mit Milchkühen 504°. Malzkeimanalysen 776.

## XI. Mineralogische und geologische Chemie.

### Mineralogie.

#### Allgemeines.

Orientierungsvorrichtung zum Schneiden u. Schleifen v. Mineralien 691. Schwere Fll. zur Trennung v. Mineralien 691.

#### Krystallographie.

Krystallstrukturtheorie 51. Optische Eigenschaften der Farbenringe 275. Best. d. Winkels zweier Zonenebenen 504°. Neues Zwillingsgesetz im regulären Systeme 607. Projektion auf eine andere als die normale Fläche 616°. Fortpflanzungsgeschwindigkeiten d. Lichtes in Krystallen 656°. Thermoelektrizität d. Krystalle 692. Elektrische Leitungswiderstände bei Krystallen 692. Anordnung d. Massenpunkte in d. Flächen regulärer Krystalle 704°. Optisch einaxige Krystalle 704°.

#### Spezielle Mineralogie.

Mitteilungen aus d. mineralogischen Museum von Bonn 51. Konst. u. Farbe d. Turmaline v. Schüttenhofen 52. Mineralien d. Drusenräume in d. Buntsandsteine von Waldshut 53. Pseudomorphosen v. gediegenem Kupfer nach Kupferlasur 54. Beryllpseudomorphose 54. Zinkhaltiger Aragonit von Tarnowitz 55. Mineralogische Notizen 55. 337. Glaserit, Blödit, Kainit u. Boracit 56. Topas aus Südwest-Afrika 56. Baryt aus d. Kronthal 57. Mineralien v. Fiskernäs 58. Gruppe der Glimmer 59. Prehnit v. Floitenthal 59. Quarz 276. Vork. von $H_2S$ u. S im Stafsfurter Salz-

lager 276. Glauberitkrystalle 277. Borasee in Californien 277. Bariumsulfat v. Perkin's Mühle 278. Kalkspat aus d. Umgegend v. Egremont 278. Ein neues Tiroler Kalkspatvorkommen 278. Warrenit 279. Neue Mineralspezies 279. Beiträge zur Mineralogie 279. 280. Jarosit aus Utah 281. Einige Yttrium u. Thorium enthaltende Mineralien von Llano County 281. Eudialyt aus Arkansas 283. Künstlicher Kupferwismutglanz 583. Krystalle, welche sich auf Knochen menschlicher Leichname gebildet haben 283. Verss. d. künstl. Darst. v. Barytocalcit 283. Mineralanalysen 284. Manganmagnesiummagneteisen 284. Elaterit 284. Feldspatkrystalle aus d. Basalten d. Insel Mull 285. Umwandlung von Plagioklas in Skapolith 285. Mineralog. Notizen 286. 287. 335. 607. Gyrolith in Indien 286. Zeolithe vom Rye Water 286. Mineralien d. Treshinish-Inseln 286. Krystallform d. Gyroliths 287. Fundorte für Linarit, Caledonit u. Epistilbit 287. Identität v. Bruiachit u. Flufsspat 287. Senarmontit 288. Verwachsung v. Allanit, Orthit und Epidot in Gesteinen 288. Gismondin v. Hohenberg 289. Limburgite aus der Umgebung d. Habichtswaldes 289. Mineralogischer Charakter d. californischen Golderze 289. Olivinglimmerfels 290. Glimmeranalysen 291. Rhodotilit 291. Pseudobrookit 331. Aurichalcit 331. Krystallisiertes Blei 332. Percylith, Caracolit und ein Bleioxychlorid 333. Mennige v. Leadville 333. Pseudomorphosen v. Roteisen nach Eisenkies 334. Connellit 334. Beekit 334. Hydrophan aus Colorado 334. Struvit Plattnerit v. Idaho 335. Zus. d. Uranits 336. Natürliche Eisensulfate aus Chile 336. Sulfohalit 337. Pyrargyrit u. Proustit 337. Flinkit 337. Auerlith 337. Michellevyt 337. Sperrylith 337. Mazapilit 337. Beryllonit 337. Mineralien v. Franklin, New-Jersey 337. Anthochroit u. Pleonektit 337. Krystallform d. Sperryliths 337. Variabilität d. Krystallform in d. isomorphen Mischungen 338. Obsidian von Obok 339. Cuprodescloizit 339. Zirkon aus d. Binnenthale 339. Martit 339. Andalusit u. Sillimanit 340. Augitgneifse u. Wernerit (Skapolith) führende Gesteine 340. Apophyllit 340. Sellait 340. Sillimanit und Andalusit 340. Siliciumeisenmangan 341. Staurolith 341. Einschlüsse v. Anhydrit in d. Quarzkrystallen 341. Sächsischer Topas 341. Einfl. hoher Temperaturen auf Disthen 342. Mazapilit 342. Wernerit 342. Darst. v. Schwefelkies 607. Silberhaltige und sonstige Mineralien v. Neu-Süd-Wales 607. Katalog d. nutzbringenden Mineralien Canadas 607. Schwefelsink 608. Ätzfiguren am Diopsid u. Spodumen 608. Vesuvian von Piz Longhin 609. Funde aus d. Mutterlaugensalzlager v. Douglashall 609. Der sog. Jadëit v. Piz Longhin 609. Phosgenit 610. Sellait 610. Hjelmit 611. Mineralogische u. geologische Mitteilungen 611. Neubildgg. in einer Bleischlacke vom Laurion 611. Mineralogische Beiträge 611. Trona, Idrialin u. Hydrozinkit. Ungarischer Ozokerit 612. Dahllit 612. Lansfordit, ein neues Mineral 612. Lansfordit, Nesquehonit u. Pseudomorphosen v. Nesquehonit nach Lansfordit 613. Wulfenit v. Sing Sing 652. Gediegen Gold in Kalkspat 652. Wurtzilith, eine neue Bitumenart 652. Gipszwillinge auf Kesselstein 653. Mineralien v. d. Sjö-Gruben 653. Materialien zur Mineralogie Frankreichs 653. Gediegen Arsen v. Colorado 653. Neuer französischer Fundort d. Bertrandits 653. Künstl. Darst. d. Molybdänglanzes 654. Mineralien aus d. Departement Loire inferieure 654. Künstl. Darst. d. Malachit 692. Chromeisenerz 693. Zwillinge v. Titanit 693. Bildg. v. Quarz durch d. Quelle v. Mauhourat 693. Nephrit in Schlesien 693. Magnesit im Carnallit v. Douglashall 693. Allaktit 694. Mineralien d. Ländereien d. Orenburgischen Kosaken u. Baschkiren 694. Eisennickelkies 694. Mineralogie d. Vicentinischen 695. Lagerstätte v. Diamant u. Saphir 695. Cossaït 695. Hyalotekit 695. Britische Mineralogie 704°. Katalog von Mineralien 704°. Vork. d. Diamants 870. Monazit v. Ural 871. Arseniopleït 872. Barytfeldspäte d. Mangangruben Sjögrufvan 872. Riebeckit 872. 873. Lussatit 873. Psilomelan u. Wad 873. Kupfernitrat u. Gerhardtit 874. Künstl. Silberwismutglanz 1074. Eukairit aus Argentinien 1075. Brookit v. Beura 1075.

## Geologische Chemie.

### Gesteine.

Porphyrische Gesteine im nordwestlichen New-Jersey 60. Trappvorkommnisse d. Umgegend von East Haven u. Branford 61. Kohlenstamm d. Pilsener Mulde 61. Trappe d. Newark Schichtensystems 61. Doleritstock u. Vorkommen v. Blei- u. Silbererzen bei Rongstock 62. Ursachen d. üblen Geruchs gewisser Kalksteine 342. Zinkführende Thone v. Südwestmissouri 342. Geochemische Studien 343. Lamprophyre u. Melaphyre des Plauenschen Grundes bei Dresden 344. Geologie d. Randecker Maares u. Schopflocher Riedes 344. Eruption d. Baldai-

san in Nordjapan 345. Einfl. d. Zusatzes v. Seifelsgg. auf Geysirquellen 345. Neuer Fundort für Rosenbusch's Camptonit 345. Sektion Olbernhau - Purschenstein 654. Apatit 655. Die Fluoride führenden vulkanischen Bildgg. Campaniens 656. Sekundäre Glaseinschlüsse 656. Auffassung d. Grundgebirges 695. Gesteine d. sedimentären Mulde v. Airolo 697. Gneifsgesteine v. Lizard 697. Geologische u. mineralogische Notizen 697. Geologie d. Kerguelen Insel 698. Die in d. südnorwegischen Augit u. Nephelinsyenitgängen vorkommenden Mineralien 698. Kugelgranit v. Mullaghdery 698. Eruptivgesteine d. Umgegend v. Sarn 698. Mineralien Borneos 698. Geologie d. Kap Breton Insel 698. Leucitgesteine in Kleinasien 700. Hornblende Hypersthen-Peridotit 700. Pyroxen- und amphibolführende Gesteine im südwestlichen Schweden 700. Petrographische Skizze d. Koktschetawsk-Kreises 724. Verwitterung d. Porphyre 725. Gesteine u. Mineralien Corsika's 726. Cipoline u. Werneritgesteine v. Ariège 874. Kersanton 874. Eruptionsreihe v. Mézenc u. Meygal 875. Gesteine des nördlichen Frankreich 875. Chem. Veränderung unter grofsem Druck 1075.
Bedeutung d. Hydratw. in d. Zus. d. Braunkohle 62.
Fossile Schalen von Foraminiferen 875.

### Wässer.

Brunnen- u. Quellwässer d. Gr. Hessen 63. Wasserunterss. 727. Die artesischen Brunnen v. Willebroeck 727. Manganwässer der Excelsior Springs 727. Mitteilungen aus Chile 727. Marienborner Eisen-Schwefelquelle 875. Löslichkeit einiger Substanzen im Meerwasser 875. Analyse d. Schwefelwassers v. Tabiano 1075.

### Luft und Gase.

### Meteorite.

Meteorit d. Phu-Hong 345. Meteorsteint fall zu Chartres 346. Meteorite in de-Wüste Atacama 346. Ein neuer Steinmeteorit 346. Schwarze Substanz der Meteoriten 348. Meteorit v. Migheï 348. Meteorit v. Beuste 348. Neuer Meteorir aus Chile 700. Meteoreisen v. S. Julião de Moreira 728.

---

## XII. Analytische Chemie.

### Allgemeines.

Einfache u. schnelle Entwickelung reiner Gase 973.

### Reagenzien und Apparate.

Reinigung von Fluorwasserstoffs. für die Analyse v. Silikaten 135. Glycerin zur Aufbewahrung v. $H_2S$-Lsgg. 136. Einw. v. Säuren auf Lackmus 291. Konzentration d. Reagenzien 441. Kapillarität 442. Beständigkeit d. Permanganatlsgg. 539. Lackmoid 811. Verunreinigung d. käuflichen Chlorbariums 973. Charta exploratoria 1010. Ein neuer Indikator „α-Naphtol-Benzeïn" 1011.
Best. d. Farbstoffe mittels ihrer Absorptionsspektra 539. Neue Methode d. Analyse von Farben 540. Darst. von Gasreduktionsröhren im fertigen Zustande 973. Füllung d. Lunge'schen Gasreduktionsinstrumentes 974. Verbesserung an Absorptionsgefäfsen für Gasanalysen-Apparate 975. Neue Ablesevorrichtung für Büretten 1076.

### Spektralanalyse.

### Elementaranalyse.

Gleichzeitige Best. v. S u. C in organischen Substanzen 189. Mengen des bei der Verbrennung organischer N-haltiger Substanzen mit Cu entstehenden Stickoxyds. 291.

### Gasanalyse.

Beiträge zur technischen Gasanalyse 136. Analyse d. Atmosphäre 292. Technische Gasanalyse 1011. 1078. Unters. d. Industriegase 1077.

### Wasseranalyse.

Unters. d. Wassers 138. Wasseranalyse 138. Härterwerden erweichter Wässer 613. 811.

### Elektrolyse.

Best. u. Trennung v. Metallen durch Elektrolyse 139. Elektrolytische Best. des Pd 946.

### Maßanalyse.

Darst. v. Normalferrilsgg. ohne Titrieren 140. Tabellen zur Titerstellung v. Kaliumpermanganatlsgg. 542. Zers. d. organischen Substanzen in W. 614.

### Mikroskopische Analyse.

Färben d. Mikroorganismen 140. Unterscheidung d. Jutefaser v. Lein- u. Hanffaser 975.

### Analyse anorgan. Verbindungen.

#### Metalloïde.

Best. d. O im W. 442. 811.

Rasches Verfahren zur Best. d. S in organischen Substanzen 189. Volumetrische Best. d. Schwefels. 292. Best. d. rauchenden Schwefels. 292. Maßanalytische Methode zur Best. d. gebundenen Schwefels. 495. Best. d. Schwefels in Eisen und Stahl 542. 543. Best. und Trennung des Tellurs 876. Best. des Schwefels im Eisen 976.

Nachw. von Chlor in der HCl-Säure 190. Best. eines Chlorgehaltes in Rhodanalkalien 614. Best. d. Salzs. im Mageninhalte 614. Erkennung u. Best. der freien Salzs. im Magensaft 729. Analyse d. Deacongase 811. Rasche Best. d. Chloride 924. Best. v. HCl in einer Lsg. v. salzsaurem Hydroxylamin 1028.

Best. d. freien Halogene u. d. Jodide in Ggw. v. Cl u. Br 812. Best. v. Jod in Haloidsalzen 812.

Maßanalytische Best. d. Broms. 141.

Anwendbarkeit d. Kjeldahl'schen Methode bei hygienischen Unterss. 142. Kjeldahl'sche Stickstoffbest. 292. Proteïngehalt d. Wendenburg'schen Holzmehlfutters 443. Stickstoffbest. nach der Schultze-Tiemann'schen Methode 448. Best. d. organischen Stickstoffs 543. Best. des Stickstoffgehaltes organischer Substanzen 729. Best. d. N im Dünger 812. Best. d. Stickstoffs in Chilisalpeter 924.

Best. d. Salpeters. durch Diphenylamin 143. Kolorimetrische Best. d. Nitrate im Trinkw. 144. Kolorimetrische Methode zur Best. d. Nitrate im Trinkw. 349. Reduktion d. Salpeters. zu $NH_3$ 1028.

Goetz'sche Phosphorbest. 144. Phosphorbest. mit der Götz'schen Schleudermaschine 190. Best. des Phosphors im Roheisen, Stahl etc. 191. Die Citratmethode d. Phosphorsäurebest. 293. 876. Best. d. Gesammtphosphors im Harn 813.

Fehlerquellen bei Vergleichsanalysen 350. Abgekühlte Flammen 444. Best. der Arsens. 813. Nachweis geringer Mengen v. Arsen 976. Rasche Best. d. As 1012. Arsenreaktionen 1078.

Darst. eines goldfarbenen Überzuges auf kleinen Metallgegenständen 301*.

Best. d. Antimons 350. Antimon u. Arsen 877.

Neue Reaktionen auf Kohlenoxydgasblut 730. Maßanalytische Best. d. roten Blutlaugensalzes 813. Best. d. Feuchtigkeit u. $CO_2$ in d. Luft 835. Best. d. Kohlens. aus d. Gewichtsdifferenz 977. Best. d. Kohlenstoffs im Graphit 977.

Best. d. Siliciums in Roh- u. Spiegeleisen 192. Best. d. Kiesels. 192. Verhalten d. Kiesels. u. ihrer Verbb. im Phosphorsalzglase 925.

Neue Reaktion für Wasserstoffsuperoxydlsgg. 730. Neue Reaktion des $H_2O_2$ 1029.

#### Metalle.

Trennung u. Erkennung v. Al, Cr, Fe, Co, Ni, Mn, Zn, Ba, Ca, Sr, Mg 192. Verdeutlichung d. Schwefelwasserstoffreaktion 444.

Best. d. Alkalien in Ggw. v. Sulfiten 548.

Best. d. Kali u. d. Humus in d. Erden 615.

Best. d. Natrons neben Kali 350. Nachw. v. Natronsalzen in Lithionsalzen 730.

Best. v. $NH_3$ 1079.

Trennung d. Baryts vom Strontian 1012.

Prüfung d. Bittersalzes 444.

Trennung d. Metalle d. dritten analytischen Gruppe v. einander 444.

Best. kleiner Mengen Al in Eisen u. Stahl 293. Best. v. Aluminium in Ferroaluminium u. Aluminiumstahl 813. Löslichkeit v. Aluminiumphosphat in Essigs. u. Best. d. Al 835. 1014. Analyse d. Natriumaluminats 926.

Eisenoxydhydrat als Indikator bei d. volumetrischen Zinkbest. 192. Best. d. Zinks im Galmei 293.

Best. v. Chromat u. Dichromat in einem Gemisch 615. Aufschließung chromhaltiger Materialien 704*.

Best. d. Ferrocyanverbb. in d. Nebenprodd. d. Gasfabrikation 294. Fällung v. Thonerde u. Eisenoxyd mit Ammoniak 295. Best. v. Eisenoxyd u. Thonerde in Phosphaten 296. Best. v. Eisenoxyd u. Thonerde in Rohphosphaten 351. Nachw. v. Fe in organischen Geweben 351. Maßanalytische Best. d. Eisens im Ferrum reductum 495. Best. v. Eisenoxyd und Thonerde in Phosphaten 730. Makro- u. mikrochemische Eisenreaktionen 835. Best. d. Ferrocyansalze u. d. Gehaltes d. Blutlaugensalzschmelze 878. Analyse v. Chromeisen 1014. Volumetrische Best. v. Ferrum reductum 1079.

Trennung d. Zinks v. Nickel 296. Volumetrische Best. d. Zinks u. Kupfers 731. Best. d. Zinks in seinen Erzen 813.

Unters. manganhaltiger Zinkblenden mittels Natriumsulfids 297. Geeignete Lsg. zum

Titrieren d. Weldonschlamms 297. Analyse d. Braunsteins mittels Wasserstoffsuperoxyd 543. Gasvolumetrische Analyse durch Wasserstoffsuperoxyd 731. Best. d. Mn 1029.
Best. v. Co u. Ni 1029. Trennung v. Co u. Ni 1030.
Nachw. v. Sn in Mineralien 297. Best. d. freien Salzs. in Zinnchlorürlsgg. 297.
Best. kleiner Mengen Au 444. 615.
Prüfung d. Zinns mit KJ 731. Trennung v. Titan u. Zinn 732.

**Analyse organischer Verbindungen.**

Nachw. v. Silber im Blei 297. Ermittelung d. Bleigehaltes in Zinnlegierungen 297. Chromsäureprobe auf Blei im W. 836. Zincum oxydatum purum und ein neues Reagens auf Blei 1030.
Nachw. v. metallischem Silber in Ggw. v. Blei 298.
Empfindliche Probe auf Verunreinigungen des Hg 445. Krystallisiertes Quecksilberoxychlorid 496. Best. d. Sublimatverbandstoffe 1079.
Analyse organischer Kupferverbb. 298. Elektrolytische Trennung von Metallen 298. 878. Eine empfindliche Kupferreaktion 351. Maßanalytische Best. d. Cu 733. Analyse v. Zn-Cu-Legierungen 814. Maßanalytische Best. d. Cu 926. Trennung d. Kupfers v. Arsen 926.
Best. d. Kadmiums im Galmei 445. Best. d. Kadmiums in Prodd. d. Zinkfabrikation 445. 738. Best. d. Kadmiums als Sulfid 836.
Best. d. wesentlichen Bestandteile d. metallischen Wolframs 98. 352.
Trennung für Vanadins. u. Wolframs. 733. Best. d. Vanadins u. Trennung d. Vanadins. v. Phosphors. 977.

**Allgemeines.**

Veraschung d. vegetabilischen Substanzen 298. 734. Anw. d. Sauerstoffs bei der quantitativen Analyse 299. Best. der Asche im Rohzucker 926.

**Reagenzien.**

Fällung v. Eiweiß im Harn durch indifferente Körper 299. Safranin als Erkennungsmittel für Traubenzucker 299. Reagenzien für Alkaloide 299. Tabaksaft u. Holzsubstanz 446. Tieröl u. Lignin 446. Salpetrige Säure haltiges Quecksilbernitrat als Reagens auf aromatische Körper 544. Pyridinbasen u. Holzsubstanz 734. Pyrrol, ein empfindliches Reagens für eine Gruppe ätherischer Öle 836. Geschmolzenes Ammoniumnitrat 978. Ammoniumsulfotellurat als Reagens d. Alkaloide 1079.

**Reaktionen gewisser Stoffe.**

Reaktion d. Cholesterins 299. Einw. v. Sulfiden auf Chloral u. Chloroform 300. Identitätsreaktion v. Sulfonal 353. Reaktion auf aromatische Amine 734. Verhalten d. Milch zum Guajakharz 735. Nachw. d. Dotterfarbstoffe 735. Reaktion auf Stickstoff in organischen Substanzen 735. Farbenreaktionen d. Kohlenstoffverbb. 735. Rosenbach'sche Reaktion im Harn 814. Reaktionen der Albumosen und Peptone 814. Cocaïnreaktion v. Lerch und Schärges 879. Farbenreaktionen d. Kohlenstoffverbb. 926. Nigrisin 979. Neue Reaktion d. Tannins 979. Cyanreaktion d. Eiweißkörper 1030. Empfindlichkeit der zum Nachweis v. Zucker im Harn benutzten Reaktionen 1030.

**Prüfung und Reinheit.**

Cocaïnchromat 352. Cocaïnreaktionen 352. Nachweis v. Zucker im Harn 353. Prüfung d. Phenacetins 496. 816. Phenacetinprüfung 736. Prüfung ätherischer Öle 736. Unterss. über d. Himbeersaft 737. Zur Prüfung von Chinium sulfuricum 737. Prüfung d. Chloroforms auf Aldehyd mittels Phenolphtaleïnkalium 814. Phenacetinfrage 815. Prüfung des Chloroforms auf Aldehyd mit Phenolphtaleïnkalium 816. Prüfung d. Glycerins 980. Prüfung d. Acetanilids 1080. Prüfung v. Acid. carbol. liquef. 1080.
Unterscheidung d. reinen Chininsulfats v. gewöhnlichen Handelschininsulfat 446.

**Nachweis bestimmter Substanzen.**

Nachweis von Jodoform im Harn 353. Nachw. d. Alkannafarbstoffs 353. 446. Antipyrin im Harn 737. Nachweis v. Chloroform im Bromäthyl 738. Nachweis v. Saccharin 738. Nachweis d. Kohlenoxydhämoglobins 738. Nachweis v. Glycerin 739. Nachweis v. fremden Fetten in d. Butter 816. 980. Phenylhydrazinzuckerprobe 836. Nachweis v. Benzoës. in Nahrungsmitteln 879. Nachweis d. Nitrobenzols 879. Nachweisung v. künstl. Bittermandelöl in echtem Bittermandelöl 879. Nachweis von Eiweiß in antipyrinhaltigem Harn 980.
Unters. v. Gummi arabicum u. Gummi Senegal 1080.

**Quantitative Bestimmungen.**

Best. v. Sulfocyanaten 353. Analyse der Zuckerarten 353. Best. d. Zuckers 354. Quantitative Zuckerbest. im Harn mittels Gärung 355. Wert d. Phenylhydrazinzuckerprobe 856. Maßanalytische Best. v. Fett in Milch 356. Best. d. Harn-

stoffes 356. Trichloressigs zum Nachw. und zur Best. d. Eiweifses 356. Fettanalyse 357. Milchfettbest. 357. Butterfett 358. Schnelle Best. d. Fettes in d. Milch 359. Jodabsorption d. ätherischen Öle 359. Best. v. Weinstein, Weins. u. Äpfels. 359. Milch v. gesunden, geschnittenen u. kranken Kühen 360. Jodabsorption durch ätherische Öle 360. Unters. v. Fleischextrakten 361. Nachw. v. Verfälschungen ätherischer Öle 361. Best. d. Nicotins 361. Zuckerbest. in d. Milch 446. Best. d. Weins. in den weinsäurehaltigen Materialien 446. Berechnung d. Fettgehaltes 447. Best. d. fetten Säuren im Türkischrotöl 447. Fettbest. in d. Milch 447. Die Jodadditionszahl u. deren Benutzung bei d. Feststellung v. Verfälschung d. Schmalzes 448. Best. d. Invertzuckers mittels Soldaini'scher Lsg. 448. Rüben-Extraktionsmethode 449. Rübenunters. 449. Mafsanalytische Best. d. Gerbstoffes im Weine 497. Modifizierte Form d. Kolben zur Best. d. Zuckers in d. Rübe 497. Milchfettbest. 545. Weinsäurebest. 545. Analyse d. Weine 546. Neue Methode zum Titrieren d. Alkohols mittels Chroms. 547. App. zur Best. d. Zuckers in d. Rübe 739. Best. d. Harns. 740. Best. d. Harns. im Harn 740. Invertzuckerbest. 740. Laboratoriumspraxis 740. Best. d. Eisubstanz 741. Verhalten des Codeïns gg. Morphinsalze 741. Rasche Methode zur Best. d. Chinins in ärztlichen Mitteln 741. Best. d. Chinins im Chinintannat 742. Best. d. Weinsäuregehaltes in Rohprodd. d. Weinsäurefabriken 742. Mafsanalytische Best. d. Gerbstoffes 816. Best. d. Cellulose 837. Best. d. Acetons durch Jodoform 837. Glycerinbest. in vergorenen Getränken 838. Best. d. Acetons 880. Rübenunters. 880. 1081. Best. d. Citronens. in Pflanzenteilen 880. Best. d. Zuckergehaltes d. Handelsware 880. Milchanalyse 881. Best. d. Fettes in d. Milch 881. Alkalimetrische Best. des Emetins 881. Bestimmung des Zuckers im Blut 928. Best. d. Pyridinbasen im Salmiakgeist 946. Best. d. Zuckerarten mit Kupferkaliumcarbonatlsg. 946. Analyse d. Harze u. Balsame 948. Optische Best. v. Dextrose u. Lävulose neben einander 948. Best. d. Traubenzuckers 980. Best. d. Milchfettes 981. Best. d. Stärkemehls in Getreidearten 982. Zuckerbest. im Harn 1031. Best. d. Rohfaser 1032. Best. d. Harnstoffs 1032. Rübenunters. 1081. Best. d. W.'s im Phenol 1081. Benedikt's Acetylzahl 1081. Best. des Morphins im Opium 1082.

### Gerichtliche Analyse.

Elektrolytische Best. zum Zweck d. gerichtlichen Nachweises 861. Best. organischer und anorganischer Gifte in Leichenteilen 449. 742. Forensische Chemie u. Mikroskopie 1082.

### Technische Analyse.

Aschenbest. d. Glycerine d. Handels 361. Entnahme v. Milchproben 362. Mineralmaschinenöle 362. Best. d. Fettgehaltes d. Mohnkuchen 363. Best. d. Säuregehaltes v. Ölen 363. Unters. d. Sprengstoffe auf ihre chemische Stabilität 363. Wertbest. d. Chlorkalks, Braunsteins u. Chamäleons auf gasvolumetrischem Wege 364. Analyse d. Dachschiefer 449. Analyse d. Speisewässer für Dampfkessel 449. 950. Verfälschung d. Schweinefettes 450. Analyse v. Backpulver 498. Glyceringehalt in Rohglycerinen 548. Seifenunterss. 742. Unters. u. Beurteilung v. Abw. 743. Best. d. Fettss. im Türkischrotöl 743. Analyse v. Fetten u. Ölen 744. Best. d. Extraktes im Weine 839. Analyse v. Carbol- u. anderen Desinfektionspulvern 840. Nachw. v. Baumwollensamenöl im Schmalz 841. Unters. v. Branntwein auf denaturierten Spiritus 841. Nachw. u. Bestimmung von Petroleum im Terpentinöl 882. Nachw. v. Harzöl in Fetten u. Mineralölen 882. Unters. v. Petroleumbenzinen 948. Optische Analyse zum Nachw. von Verfälschungen 948. Pfefferminzöl u. dessen Verfälschung 948. Analyse d. Peptone 949. 1084. Analyse der Glycerine des Handels 950. Analysen von Schuhwichsen 950. Vereinbarungen u. analytische Methoden in d. Düngerfabrikation 984°. Nachw. v. Margarin in Butter u. Baumwollsamenöl in Schmalz 1032. Best. v. Mineralölen in d. fetten Ölen 1033. Wachsprüfung 1033. Best. d. wasserfreien Glycerinen 1034. Unters. u. Beurteilung v. Kakao u. Schokoladen 1082. Nachweis gesundheitsschädlicher mineralischer Verunreinigungen i. Weine 1083. Analyse d. Peptone 1084.

# XIII. Technische Chemie.

## Apparate.

Neue Modifikation des Siemensofens 224. Der heutige Stand d. Gasfeuerungsfrage 225. App. zur kontinuierlichen Destillation mittels Wasserdampfes 783*. Gerbs. als Mittel gg. d. Kesselstein 982. Krystallinischer Dampfkesselabsatz 1034.

## Metalloïde.

Nutzbarmachung des Sauerstoffs der Luft 225. 842.
Schwefelregeneration 226. Reinigung Asphaltiger Salz- u. Schwefels. 226. Fabrikation v. Schwefels. u. künstl. Düngstoffen 227. Nachw. v. kleinen Mengen v. salpetriger Säure 227. Verbesserung der Schwefelsäurefabrikation 228. Gewinnung v. Schwefelwasserstoff aus Calciumsulfhydratlaugen 865. Ausscheidung d. Schwefels aus $H_2S$ 499. Bedarf an Blei zum Bau v. Bleikammergesteinen 504°. Reduktion v. nitroser Schwefels. durch Koks 883.
Kondensation von HCl-Gas 228. Pariser Weltausstellung (Salzsäure) 865.
Chlormagnesiumzersetz. 229. Darst. von Salzs. u. Magnesia aus Chlormagnesium 560*. Entfernung d. Schwefels. aus d. gasförmigen Salzsäure der Sulfatöfen 744*.
Fixierung des N 548. Fixation d. atmosphärischen Stickstoffs 548. Darst. von Ammoniumnitrat 64*. 96*. Gewinnung v. Ammoniak, Salzs. u. Chlor aus Chlorammonium 415*.
Fabrikation d. Phosphors 776.
Darst. von Wasserstoffsuperoxyd 64*.
Erzeugung d. Kohlens. in d. Mineralwasserfabriken 982.

## Alkalien, Glas, Salz etc.

Pariser Weltausstellung (Verschiedenes) 366.
Bachetprozefs 776.
Irisierende Fenstergläser 64*. Entglasung d. gewöhnlichen Gläser d. Handels 229. Sauerstoff zur Reinigung v. Steinkohlengas 450. 500. Odorisierung v. Wassergas 1034.
Bedrucken v. Porzellan u. dergl. 302*. Zus. d. Gesteine für die Porzellanfabrikation in China 451. Avanturinglasuren 777. Pyrogranit 883. Einw. d. Gehaltes an Schwefel in d. Kohlen auf d. Thonwaren 983.
Pariser Weltausstellung (Ammoniaksoda) 365. Ammoniaksodaprozefs 883.
Darst. v. Alkalisulfaten u. Calciumsulfit 302*. Bildg. einiger Fluorsalze 451.
Darst. v. Calciummonocarbonat 64*.

## Metallurgie.

Darst. v. Bleiweifs 96*. Darst. einer neuen weifsen Bleifarbe (Bleisubsulfit) 616*.
Flugstaubgewinnung 777. Anw. d. Flufsspates in d. Metallurgie 778. Metallurgie in Venezuela vor Columbus 884.
Aufbereitungsapp. 504°.
Zink- u. Bleigehalt v. verbrannten Hochofengasen 549. Verwendung d. Aluminiums u. d. Ferroaluminiums im Eisenhüttengewerbe 779.
Entschwefelung pyrithaltiger Eisenerze 780. Produktionspreis d. Roheisens v. Ilseder Hütte 1016°. Anw. d. Hochofenschlacken zur Cementfabrikation 1016°.
Einfl. eines Siliciumgehalts auf schmiedbares Eisen 229. Regenerativpuddelofen für natürliches Gas 504°.
Einfl. d. Si auf d. Eigenschaften d. Stahls 230.
Entphosphorung d. Eisens 230. Wertbest. v. Eisenerzen für Besemereisen 1016°. Deutsches Thomasflufseisen u. seine Verwendung zu Baukonstruktionen 1016°.
Gewinnung v. Aluminium 96* Reduktion d. Aluminiums 231. Darst. v. Aluminium und Magnesium 302*. Reinigung einer zur Aluminiumgewinnung bestimmten Reduktionsmischung 783*. Fabrikation d. Aluminiumlegierungen durch Elekrizität 1016°.
Eisengehalt d. Rohzinks 231. Verh. d. Zinkblende beim Rösten 231. Bedeutung d. Schwefels beim Zinkhüttenprozefs 232.
Aufbereitung geringhaltiger Manganerze 1085.
Zerlegung d. technischen Nickels 302*.
Destilliertes Blei 780.
Gewinnung d. Zinns aus Weifsblechabfällen 783*. Gewinnung v. Zinn, Lot u. dergl. aus Weifsblechabfällen 950*.
Verhalten des Bleies im schwefelhaltigen Kupferbade 885.
Kupfersulfür im Kupfer u. Eisen 780. Vorkommen u. Produktion v. Kupfer auf d. Erde 1040°.
Emulgieren d. Quecksilbers 784*.
Zinkentsilberungskessel u. Raffinieren d. zinkischen Armbleies 504°.
Verluste beim Abrösten v. Golderzen u. Flüchtigkeit d. Goldes 504°. Extraktion d. Goldes 885.
Darst. einer Nickelzinnlegierung 303*.

Entzinnung von Weifsblechabfällen 64*. Wiedergewinnung d. Zinns aus Abfällen von verzinntem Eisen 303*.
Darst. leicht abhebbarer Metallniederschläge auf galvanoplastischem Wege 951*. Anw. d. elektrischen Stromes zur Konservierung antiker Bronzen 1086.

**Cemente, Kitte, Baumaterialien.**

Verhandlung. d. Vereins Deutscher Cementfabrikanten 504°. Cementunterss. aus d. Betriebsjahren 1887/88 u. 1888/89 952°.
Darst. v. Blöcken aus Kieselsäure im Tridymitzustand 303*.

**Zuckerfabrikation.**

Entnahme einer richtigen Rübendurchschnittsprobe 232. Reinigung d. Rübensäfte mit kohlensaurer Magnesia 232. Blauen von Zucker in Krystallen 415*. Decken v. Krystallen mittels Paraffinöl 415.* 704°. Darst. v. Bariumcarbonat 416.* Best. d. spez. Gew. v. Sirup 451. Gärungsprodd. d. Raffinose 451. Rohrzucker des Maiskorns 549. 1036. 1054. Zuckertechnische Notizen v. d. Pariser Weltausstellung 1889 704.° Beziehungen d. Atmung d. Rüben zu d. Zuckerverlusten in d. Mieten 780. 1086. Einw. v. Kalk auf d. Raffinose 886. Bildg. d. sog. reduzierenden Substanzen im Zucker 1034. Versuche über d. Veränderung d. zerschnittenen Rüben 1040.°

**Produkte der Gärung.**

**Branntwein.**

Wie lassen sich die toten Punkte bei der Kunsthefenbereitung umgehen? 233. Einführung d. Reinzuchthefe in d. Preßhefefabrikation 233. Denaturierung d. Spiritus durch Zusatz v. Holzgeist u. Pyridin 233. 886. Fuselgehalt d. Branntweine in d. verschiedenen Teilen d. deutschen Reiches 234. Im Handel vorkommende Spiritusgattungen 499. Denaturierung des Spiritus 550. 1036. Materielle Verluste während d. Gärung 781. Spirituskörper 781. Reinigung v. Rohspiritus und Branntwein 781. 988. Prüfung von Fuselöl 983. Terpentinöl als Branntweindenaturierungsmittel 983.

**Wein.**

Weine Mährens 235. Gehalt an stickstoffhaltigen Substanzen in Trauben aus d. Anstaltsgute in St. Michele 236. Hefeweine u. Ammoniakgehalt in Most und Wein 237. Bildg. v. schwefliger Säure bei d. Gärung 499. Amerikanische Reben 560.° Das Gipsen d. Weines 782. Rohrzuckergehalt d. Apfelmoste 842. Bernsteins. im Wein 842. Nachweis v. Rosinenwein 949. Weine aus trockenen Trauben 988.

**Bier.**

Schleimige Gärungen 237. Vergärung v. Würze mittels reiner Hefe 238. Vorkommen v. Nitraten im Schnellessig 239. Sarcina im Biere ohne irgend eine Krankheitserscheinung 452. Bakteriologische Unters. d. W. u. d. Luft für Brauereizwecke 452. Einw. v. Diastase auf unverkleisterte Stärke 500. 887. Verwendung v. gipshaltigem W. zum Einquellen der Gerste 560.° Hefereinzucht 842. Frauenburger Mumme 843. Reinkultur d. Hefe 843. Pfaundler-Vakuumprozefs 843. Ein Bier aus d. vorigen Jahrhundert 844. Behandlung d. Würze mittels der Zentrifuge 844. Sterilisation d. Würze in d. Braupfanne 844. Unters. v. Weizenmalzen 845. Diastase 886. Vakuumstrockenmethode u. ihre Anwend. auf d. Trocknen v. Gerste u. Malz 887. Verss. im Hopfen-Versuchsgarten zu Spalt im Jahre 1888 952.° Weifsbier-Reinzuchthefe 1036.

**Organische Präparate.**

**Färberei.**

**Beizmittel.**

Neue Beizfl. beim Schwarzfärben 96*. Neue Chrombeize f. Baumwollstoffe 239. Darst. neuer Tanninverbb. u. Verwendung ders. für Druckereizwecke 951*.

**Bleichen.**

Bleichen mittels Wasserstoffsuperoxyd 240. Bleichen von Leim, Gelatine und Blutalbumin 303.*

**Färben.**

Färben v. Haaren u. Federn 951*.

**Teerfarbstoffe.**

Grüner schwefelhaltiger Farbkörper aus α-Nitronaphtalin 301*. Diamidotriphenylmethanderivate 301*. Imidverbind. des Fluoresceïnchlorids 301*. Darst. v. alkylierten m-Amidophenolen 303*. Darst. v. Farbstoffen aus d. Gruppe d. Metaamidophenolphtaleïns 303*. 416*. Darst. v. Rhodamin 304*. Darst. v. Farbstoffen aus Fluoresceïnchlorid 304*. Darst. v. Azofarbstoffen aus Sulfosäuren d. geschwefelten p-Toluidins 304*. Darst. v. p-Amidophenol 304*. Darst. gelber u. brauner Farbstoffe 304*. Darst. grüner Nitrosofarbstoffe 304*. Darst. v. Farbstoffen aus p-Nitrotoluolsulfosäure 416*. Darst. v. Diamidodiphenylenoxyd 416*. Darst. Wolle direkt schwarz färbender Azofarbstoffe 416*. 502*. Darst. grüner

und blaugrüner Farbstoffe 416*. 702*. Patentblau u. Säureviolett N 453. Blauvioletter Farbstoff durch Einw. v. salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf Gallamins. 455*. Darst. v. gelb- bis rotbrauner Azofarbstoffe aus Chrysoïdin 455*. 456*. Darst. v. Chinolin- u. Pyridinderivaten d. Rosanilins 455*. Darst. v. m-Amidophenolen 455*. Darst. v. schwefelhaltigen Derivv. d. o-Diamine 502*. Darst. v. grauen Farbstoffen aus Nitrosodimethylanilin 502*. Darst. v. Ketoketonen 502*. Darst. Beizen färbender Oxyketonfarbstoffe 502*. 744*. Darst. v. Flaveosin 503*. Darst. neuer basischer Farbstoffe 503*. Darst. violetter Farbstoffe d. Safraningruppe 503*. Darst. v. Metallbeizen färbenden Azofarbstoffen aus β-Naphtohydrochinonsulfosäure 503*. Azofarbstoffe, welche die Chinongruppe enthalten 550. Thioflavin 550. Darst. eines wasserlöslichen grünen Farbstoffes aus dem Farbkörper d. Patents Nr. 48802 558*. Darst. beizenfärbender Triphenylmethanfarbstoffe 558*. Darst. wasserlöslicher indulinartiger Farbstoffe 558*. Darst. v. Metallbeizen färbenden Azofarbstoffen aus α-β-Dioxynaphtalin 559*. Darst. v. Dimethyl-α-amidonaphtol 701*. Darst. d. Disulfo-, bezw. Dicarbonsäuren d. Diamidoazobenzidine u. Diamidoazotolylene 701*. Darst. v. Thionaphtolsulfosäuren 701*. Darst. v. Diamidoditoluylenoxyd 701*. Darst. v. Alizarinblaumonosulfos. aus der Anthrachinon-α-disulfos. 702*. Darst. grüner Farbstoffe 702*. Darst. v. chlorierten, bromierten u. jodierten Phtalss. 702.* Darst. blauschwarzer indulinartiger Farbstoffe aus Safraninen 782*. Darst. eines geschwefelten p-Toluidins 782*. Darst. v. α β-Dioxynaphtalin-β-monosulfos. 782*. Isolierung eines Farbstoffes d. Indulinreihe 782*. Darst. wasserlösl. blauer Farbstoffe aus m-Diamidoazoxybenzol 784*. Darst. d. Carbonss. d. Metaamidophenols und seiner Alkylderivate 784*. Darst. roter, basischer Farbstoffe, genannt Rosindustrie 784*. Indaminblau 846. Türkischrotöl 846. Darst. von Disazofarbstoffen 848*. Darst. v. Farbstoffen durch Kondensation v. Methylbenzylanilinsulfosäure oder Äthylbenzylanilinsulfos. mit aromatischen Aldehyden 951*. Darst. v. schwarzen Farbstoffen 951*. Darst. schwarzfärbender Azofarbstoffe 952*. Darst. v. wasserlöslichen indulinartigen Farbstoffen 952*. Darst. gelber bis orangeroter und brauner, die Baumwolle direkt färbender Azofarbstoffe 952*. Darstellg. eines blauen Farbstoffes aus salzsaurem Nitrosodimethylanilin 1015*. Darst. von Benzenyl-o-amidothiophenol 1015*. Darst. v. gelb- bis rotbraunen und violett färbenden direkt ziehenden Azofarbstoffen 1016*. Darst. v. Pikrins. 1016*. Darst. von wasserlöslichen Azofarbstoffen aus Dehydrothiotoluidinsulfos. und Primulin 1016*. Mit Dichromat zu färbende Azofarbstoffe 1036.

### Photographie.

Formaldehyd 453. Eikonogen 453. Tonung der photographischen Silberbilder mit Platin etc. 454. Eikonogen verglichen mit Pyrogallol 454. Photographieren ohne Objektiv 551. Der Eikonogenentwickler 552. Ein neues Platintonsalz 552. Fortschritte d. Photographie 616°. Tonverfahren mit Palladium 1087.

### Brennmaterialien.

#### Kohlen.

Ursprung des Petroleums 553. Bildg. d. fossilen Kohlen 553.

#### Petroleum.

Erdölquellen in Rumänien 553. Verbrennungswärmen v. Naphtarückständen 554. Gefahr beim Gebrauch d. natürlichen Gases 554. Kaukasische Erdölindustrie 554.

#### Kohlenprodukte.

Raffinierung schwerer Paraffinöle des Braunkohlenteeres 952°. Die leichtest flüchtigen Anteile d. Steinkohlenteers 1037.

### Gasfabrikation.

Wassergas 501. Verwertung von $NH_3$ und Gaswasser 554. Wassergas in Amerika 554. Gasbereitung nach Dinsmore 555. Reinigung des Leuchtgases 556. Zur Darst. v. Leuchtgas 556. Naphtalinverstopfungen in Gasröhren 556. Verschiedenheit d. Prodd. bei d. Destillation d. Steinkohlen 616°. Retorte zur Zers. flüssiger Kohlenwasserstoffe 1016°. Heizwert d. Leuchtgases 1038. Curburieren v. Gas 1040*.

### Heizung.

### Zünd- und Sprengstoffe.

Neue Sprengmittel 501. Neue Säure aus Pikrins. 503*. Rauch- u. flammloses Schiefspulver 559*. Schiefspulver 559*. Rauchlose Sprengstoffe 847. 888. Fabrikation von Sprenggelatine 888. Einw. fettartiger Stoffe auf Schiefspulver 983. Romit 1039. Wirtschaftliche Lage der Zündwarenfabrikation im Jahre 1889 1040°. Darst. v. Nitroglycerin 1040*.

### Fette und Seifen.

Trocknende Öle 501. Pariser Weltaus-

stellung. Seifen, Kerzen, fette Öle etc. 556. Verwertung d. Wollschweißes 557. Reinigen v. Baumwollsamenöl 559*. Öle wasserlöslich zu machen 559*. Darst. v. haltbaren neutralen Verbb. aus Fettkörpern u. Chlorschwefel 702*. Extraktion v. Fetten u. Ölen mittels schwefliger Säure 703*. Darst. v. Lanolinpuder 784*. Darst. v. Verbb. aus Chlorschwefel und festen Fettkörpern 784*. Analyse v. Fischölen 847. Darst. von Baumwollsamenöl in den Vereinigten Staaten 1039. Fettss. d. Olivenöls und anderer Öle 1087. Gewinnung v. Wollfett 1087.

Reinigung v. Seifen-Unterlaugen zur Gewinnung v. Glycerin 782*. Darst. harter Harzseifen 1064*.

Schmiermittel 703*. Entwurf zu einer Schmierölprobiermaschine 952°. Säuregehalt pflanzlicher Öle 1088.

**Faserstoffe.**

Künstliche Seide 557. Künst. Erzeugung v. Seide 984.

Papierprüfung u. Praxis 952°.

**Harze und ätherische Öle.**

Quellen u. Gewinnung des Schellack 504°. Destillationsprodd. v. Harz 558.

**Leder und Gerberei.**

Kautschukstoff als Ersatz für Leder 503*. Fettschwärze 558. Konservierung gerbstoffhaltiger Extrakte 559*. Künstliches Leder 560*. Verfahren mittels Kresotins. Häute u. Felle v. Kalk zu befreien 703*.

**Verschiedenes.**

Entfernung v. Tintenflecken 848.

Darst. eines Glättepulvers 783*. Wallfischleim 848. Analyse einer Hektographenmasse 888. Darst. von künstl. Meerschaum 1040.

**Statistisches.**

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

# Verzeichnis und Titelabkürzungen

der Zeitschriften, über deren Inhalt im Chem. Central-Blatt referiert wird.

---

A. Annalen d. Chemie u. Pharmazie.
AB. Archives de Biologie.
ABlg. Annales de la soc. geolog. de Belgique.
ABH. Allg. Brauer- u. Hopfenstg.
ACF. Annali di Chimica e di Farmacologia.
AGen. Archives des sc. physiques et naturelles. Genève.
Agén. Arch. génér. de Médecine.
AGeo. Atti della R. Acc. dei Georgofili.
AGes. Arbb. a. d. Kais. Ges.-Amt.
Agr. Annali di Agricoltura.
Agron. Annales agronomiques.
Agpr. l'Agricoltura pratica.
AH. Archiv f. Hygiène.
AHy. Annales d'Hygiene.
AInc. Atti del R. Istituto d'Incorragiamento alle Scienze naturali echonomiche e technologiche.
AIP. Annales de l'Institut Pasteur.
AIt. Arch. Italiennes de Biologie.
Als. Journal de Pharm. d'Alsace-Lorraine.
ALw. Annalen der Landwirtschaft.
AMB. Arch. méd. Belges.
AmCh. American Chem. Journal.
AMod. Atti della Società dei Naturalisti di Modena.
AmPh. American Journ. of Pharm.
AmR. Amer. Chem. Review.
An. Annales de Chimie et de Physique.
Anl. The Analyst.
AÖ. Allgem. österr. Chemiker- und Techn.-Ztg.
AÖn. Annalen der Önologie.
APth. Archiv f. experimentelte Pathologie u. Pharmakologie. Leipzig.
ApZ. Apotheker-Zeitung.
Ar. Archiv der Pharmazie.
Ars. Archives de Pharmacie.
Arn. Archives de Physiol. norm. et path.
ASa. Abhdlgn. d. math.-phys. Klasse d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss.
ATh. Arch. f. Tierheilkunde.
ATor. Atti della R. Accad. di Scienze di Torino.
ATos. Atti della R. Società Toscana di Scienze Naturali.
AVen. Atti del R. Istitute Veneto di Scienze, Lettere ed Arti.
B. Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch.
BAm. Bull. de l'Acad. medic. de Paris.
BAss. British Association for Advancement of Sc. and Arts.
Bayr. Freie Vereinigung d. bayer. Vertreter d. angew. Ch.
BBlg. Bull. Acad. Belge.
Bei. Beiblätter zu WIEDEMANN's Annalen.
BF. Bollettino Farmaceutico.
BHa. Ber. d. landw. Inst. Halle.
BHSal. Ztschr. f. d. Berg-, Hütten- und Sal.-Wesen d. Preufs. Staates.
BHZ. Berg- u. Hüttenm. Ztg.
BIED. BIEDERMANN's Centralbl.
Biol. Biol. Centralblatt. Erlangen.
BJ. Jahrb. f. wissenschaftl. Botanik.
BIGw. Bair. Industrie- u. Gewerbeblatt.
Bkl. Berliner klinische Wochenschrift.
BMfr. Bull. Soc. franç. de Minéralogie.
BNap. Boll. Soc. di Naturalisti di Napoli.
BÖ. Ber. d. Österr. Chem. Gesellsch.
BÖF. Ber. d. Österr. Ges. zur Förderung d. Chem. Ind.
BöZ. Böhm. Zeitschr. f. Zuck.-Ind.
Bost. Boston medical and surg. Journ.
Bot. Ber. d. deutsch. botan. Gesellsch.
BotC. Botanisches Centralblatt.
BotZ. Botanische Zeitung.
BPar. Bull. d. l. Soc. Chim. de Paris.
BPt. Bull. de l'Acad. de St. Pétersbourg.
BrJ. The Brewers Journal.
Brm. Britisch medical Journal.
BRom. Boll. R. Accad. med. di Roma.
Brsl. Breslauer ärztl. Zeitschr.
Brt. Ber. d. kais. russ. techn. Ges.
Brux. Bull. de la Soc. roy. de Bruxelles.
Bth. Bull. génér. de therapie.
BTr. Bollettino della Soc. Adriat. Sc. natur. Trieste.
BVen. Boll. Soc. Veneto-Trentina di Scienze.
BVit. Boll. Soc. generale dei Viticoltori.
C. Chemisches Centralblatt.
Č. Casopis českého lékárnietva (Böhmische pharmaz. Ztschr. Prag).
CAug. Centralbl. f. prakt. Augenheilk.
CAz. Chem. techn. Centralanzeiger.
CBk. Centralbl. für Bakteriologie und Parisitenkunde.
CEl. Centralbl. für Elektrotechnik.
CGp. Centralbl. f. allgemeine Gesundheitspflege.
ChDr. Der Chemiker und Drogist.
ChN. Chemical-News.
ChZ. Chemiker-Zeitung.
ChI. Die Chemische Industrie.
Civ. Civil-Ingenieur.
Ckl. Centralbl. f. Klin. Med.

Cm. Centralbl. f. d. medizin. Wissenschaften.
CPh. Centralbl. f. Physiologie.
CPp. Centralbl. f. Papierfabrikation.
Cr. Comptes rendus de l'Acad. des sciences (Paris).
D. Dingler's Polytechn. Journal.
DAm. Deutsche Amerikanische Apothekerzeitung.
DAr. Deutsches Archiv für klinische Medizin.
DBR. Archiv für Physiologie (Du Bois-Raymond).
DCh. Deutsche Chemiker-Ztg.
DG. Zeitschr. d. geol. Ges. Berlin.
DI. Deutsche Industrie-Ztg.
DMW. Deutsche medizin. Wochenschrift.
DMZ. Deutsche Medicinalzeitung.
Drg. The Druggist Circ.
DVG. Deutsche Vierteljahresschrift für öffentl. Gesundheitspflege.
DW. Deutsche Weinzeitung.
Dy. Journ. of th. Soc. of Dyers and Colourists.
DZI. Deutsche Zuck.-Ind. Berlin.
EM. Engineering and Mining Journal.
ESa. Erläuterungen der geol. Spezialkarte d. Königreichs Sachsen.
F. Il Farmacista italiano.
FAgr. Forschungen auf dem Gebiete d. Agrikulturphysik.
FM. Fortschritte der Medizin.
FVi. Forschungen auf dem Gebiete d. Viehhaltung.
Gas. Journal f. Gasbeleuchtung und Wasserversorgung.
Gb. Der Gerber.
Gbl. Bull. de la Station agricole expérimentale de l'État de Gembloux.
GFarm. Giornale di Farm., di Chim. e di Sc. affin.
GFTr. Giornale Farmaceutico Trentino.
GI. Der Gesundheitsingenieur.
Gl. Glasnik srpskoga učenog družtva (Organ d. serbischen gelehrten Gesellschaft Belgrad).
Gö. Göttinger gelehrte Anz.
GOsp. Gazetta degli Ospitali.
GPa. Giornale di Scienze naturali ed Economiche di Palermo.
GTo. Giornale R. Acc. di Medicina di Torino.
Gvin. Giornale vinicolo.
Gz. Gazetta chimica italiana.
H. Beilstein, Handbuch.
HK. Hopfenkurier.
Hlf. Helfenberger Annalen.
I. Industries.
IB. Industrieblätter.
IHD. Arbb. d. hygien. Sekt. d. VI. Internat. Kongr. f. Hygiene u. Demogr.
IR. Industrial Review.
Ir. Iron.
JA. Jernkontorets Annaler.
JaBot. Jahrb. f. wiss. Botanik.
JAm. Journal of the American Chemical Society.
JACh. Journal of the Analytical Chemistry (America).
JAnv. Journal de Pharm. d'Anvers.
JBelg. Journal de l'Acad. belg.
JCh. Journal of the Chemical Society.
JGaz. Journal des usines à gaz.
JGö. Jahresbericht d. hygien. Inst. der Univ. Göttingen.
JGV. Journ. f. öffentl. Gesundheitspflege u. Volkswirtschaft.
JH. Journal d'Hygiène.
JKi. Jahresbericht d. Milchw.-Vers.-Station Kiel.
JLw. Journal f. Landwirtschaft.
JMic. Journal of the Microscop. Soc.
JPCh. Journal de Pharm. et de Chimie.
Jpr. Journal f. pr. Chemie.
JRou. Journal de la Soc. ind. de Rouen.
JSa. Jahresber. f. Berg- u. Hüttenwesen Sachsens.
JSI. Journal of the Society of Chemical Industry.
LCh. Listy chemické (Chemische Blätter, Prag).
LChS. London Chemical Society.
LJa. Landw. Jahrbücher.
LSchw. Landw. Jahrb. f. Schweiz.
LSp. Lo Sperimentale.
LT. Leipziger Monatshefte f. Textilindustrie.
Lum. La Lumière électrique.
LVSt. Die Landwirtschaftlichen Versuchsstationen.
Maa. Maandblatt vor natuurwetensch.
MBerl. Mathemat. u. naturwissenschaftl. Mitt. a. d. Sitzungsber. d. kgl. pr. Akad. d. Wiss. zu Berlin.
MCh. Monatshefte f. Chemie, Wien.
MChR. Medicin.-chirurg. Rdsch.
MD. Monatshefte für prakt. Dermatologie, Hamburg.
Medd. Meddelers. fra Carlsberg Labor.
MGP. Monatsblätter f. öffentl. Gesundheitspflege.
MGes. Mitteil. a. d. Gesundheitsamte.
MGWi. Mitt. d. k. k. techuol. Gewerbemuseums Wien.
MJ. Medical Journal.
MJa. Jahrbuch f. Mineralogie.
MMag. Miner. Magaz. and Journ. of the Min. Soc. London.
MMW. Münchener mediz. Wochenschrift.
Moo. Mitt. d. Ver. zur Förderung der Moorkultur im deutsch. Reiche.
Msc. Mon. scientifique.

MSp. Memorie della Società degli Spettroscopisti italiani.
MSPr. Mining and Scientific Press.
MTBerl. Mitt. d. kgl. techn. Vers.-Anstalt Berlin.
MUng. Math. u. naturwissensch. Ber. a. Ungarn.
Mulh. Bull. de la Soc. indust. de Mulhouse.
MZ. Milch-Zeitung.
NBr. Norddeutsche Brauerzeitung.
NDr. National Druggist.
NedPh. Nederl. Tijdschr. voor Pharmazie. Chemie en Toxicologie.
NRd. Naturwiss. Rundschau, Braunschweig.
NRm. Nouv. Remèdes.
NRV. Nuovo Rassegna di Viticoltura ed Enologia (Conegliano).
NZRb. Neue Zeitschr. f. Rüben.-Zuck.-Ind. (Scheibler).
Ö. Österr. Zeitschr. f. Berg.- und Hüttenwesen.
ÖU. Österr.-ungar. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw.
Or. L'Orosi.
Pap. Papier-Ztg.
PAr. Pflüger's Archiv f. d. ges. Physiol. der Menschen u. Tiere.
Pbl. Patentblatt.
PCH. Pharmazeut. Centralhalle.
Penn. Annual Report of the Geological Survay of Pennsylvania.
Pers. La Perserveranza.
PhotA. Photogr. Archiv.
PhotC. Photogr. Correspondenz.
PhotM. Photogr. Mitteilungen.
PhotW. Photogr. Wochenblatt.
PMg. Philosophical Magazine.
PMW. Petersburger medizin. Wochenschrift.
PNed. Nieuw tijdschrift voor de pharmacie in Neederland.
PNo. Polytechn. Notizblatt.
Poj. Pojednáni kr. č. společnosti nauk. (Abhandlungen d. königl. böhm. Ges. d. Wissensch. Prag.)
PP. Pharmazeut. Post.
PRd. Pharm. Rundschau.
PRu. Pharm. Ztschr. f. Rußland.
PTr. Pharm. Journ. and Transactions.
PWeek. Pharmazeut. Weekblad.
PZtg. Pharm. Zeitung, Berlin.
RAL. Rendiconti della Acad. dei Lincei (Roma).
RBol. Rendiconti della R. Accad. delle Scienze dell' Istituto di Bologna.
Rd. Rad jugoslavenske akademije znanosti i umjetnoski (Arbeiten der südslavischen Akademie der Wiss. u. Künste. Agram).
Rdst. Revue industr. de la destillarie.
RFa. Revue internat. scientif. et popul. des falsifications des denrées aliment.
RH. Revue d'Hygiène.
RLom. Rendiconti del R. Istituto Lombardo di Scienze e Lettere.
RNap. Rendiconti della R. Accad. di scienze fisiche e matematiche di Napoli.
RPB. Recueil des traveaux chimiques des Pays-Bas.
RPh. Repertorium der Physik.
RSP. Proc. of the Royal Soc. of London.
RUn. Revue universelle.
RWi. Jahrb. der k. k. geol. Reichsanstalt, Wien.
Rzp. Rozprawy i sprawozdania z posiedzén wydzialu matematyczno-przyrodniczego akademii Uniejctności (Abhdlg. u. Sitzungsber. der math.-naturw. Klasse der Ac. d. Wiss. zu Krakau).
SAm. Scientific Americ.
SBayr. Sitzungsber. der math.-naturw. Abt. d. k. bayr. Akad. d. Wiss.
Sch. School of Mines Quarterly.
Schl. Schles. Ges. f. Vaterl. Kultur.
SchwB. Schwäbische Bierbrauer.
SchwW. Schweiz. Wochenschr. f. Pharm.
Sem. La Semaine médicale.
Sil. Americ Journ. of Science and Arts (Silliman).
SL. Societatum litterae.
Sn. Sanitarian.
St. Stahl u. Eisen.
Staz. Le Stazione sperimeut. agric. ital.
SüA. Süddeutsche Apoth.-Ztg.
Sucr. Sucrerie indigène et coloniale.
SWi. Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wissensch. Wien.
Sy. Sanitary.
TAM. Transaction of the Am. Inst. of Mining. Engineers.
Th. Thonindustrie-Zeitung.
Tk. Teknisc Tidskrift.
TMon. Therapeut. Monatshefte.
Tsch. Tschermak's mineralog. u. petrogr. Mitteilungen.
Un. L'Union pharm.
US. Unit. States Depart of Agricult.
VAr. Arch. f. pathol. Anat. (Virchow).
VBayr. Vers. d. bayer. Vertreter d. angew. Chemie.
VBP. Verhdlg. der Berliner physiolog. Gesellsch.
VDN. Versammlung deutscher Naturforscher u. Ärzte.
Vger. Vierteljahresschrift für gerichtl. Med. u. öffentl. San.-Wesen.
VGes. Veröffentl. a. d. Gesundheitsamte.

VGw. Verh. des Ver. zur Beförderung des Gewerbfleifses.
VNa. Vierteljahrsschrift ü. d. Fortschr. a. d. Geb. d. Chemie d. Nahrungs- u. Genufsmittel.
VRM. Verh. der russ. mineralog. Ges.
VWi. Verhandlungen der geol. Reichsanstalt Wien.
W. Annalen der Physik und Chemie (Wiedemann).
WBr. Wochenschrift für Brauerei.
WDr. Western Druggist.
WiBl. Wiener med. Blätter.
WiPr. Wiener med. Presse.
WiWo. Wiener med. Wochenschr.
WÖ. Wochenschr. d. öster. Ingen. u. Archit.-Vereins.
Wr. Wratsch.
Wü. Arb. d. bot. Instituts in Würzburg.
Z. Zeitschr. f. physiol. Chemie.
Ž. Žurnal. russkago fiziko-chimičeskago obščestva (Journ. d. russ. phys. chem. Ges. Petersburg).
ZA. Zeitschr. f. anal. Chemie.
ZAng. Zeitschr. f. angewandte Chemie.
ZB. Zeitschr. für Biologie, München.
ZBM. Zeitschr. f. Bierbrauerei u. Malzfabrikation.
ZBr. Zeitschr. f. das ges. Brauwesen. München.
ZChI. Ztschr. für die Chemische Industrie.
ZDG. Ztschr. der deutschen geol. Ges. Berlin.
ZH. Ztschr. f. Hygiene.
ZHa. Ztschr. f. Naturwissenschaften, Halle.
ZI. Ztschr. f. Instrumentenkunde.
ZJen. Jenaische Zeitschrift.
ZKr. Ztschr. f. Krystallographie.
ZMk. Ztschr. für wissenschaftl. Mikroskopie.
ZMW. Ztschr. f. Mineralwasserfabrik.
ZNH. Ztschr. f. Nahrungsmittelunters. und Hygiene.
ZOb. Ztschr. d. oberschlesischen Berg- u. Hüttenm.-Vereins.
ZÖA. Ztschr. d. allgem. österr. Apotheker-Vereins.
ZP. Ztschr. f. physikal. Chemie.
ZPU. Ztschr. f. d. physikal. u. chem. Unterricht.
ZRüb. Ztschr. d. Vereins für Rübenzuckerindustrie.
ZSp. Ztschr. f. Spiritusindustrie.
ZTÖ. Zapiski imperatorskaga russkago. techni-českago obščestva (Aufzeichnungen d. kais. russ. techn. Ges. St. Petersburg)
ZZInd. Ztschr. f. Zuckerindustrie.

## Anderweite Abkürzungen im Text.

A. Alkohol.
Ä. Äther.
äth. ätherisch.
alk. alkalisch.
alkoh. alkoholisch.
App. Apparat.
Bzn. Benzin.
Bzl. Benzol.
Chlf. Chloroform.
D. Spez. Gewicht.
$D^{16}$. Spez. Gew. bei 16°.
$D^{20}_4$. Spez. Gew. bei 20°. bez. auf W. von 4°.
DD. Dampfdichte.
Darst. Darstellung.
Dest. Destillation.
E. Erstarrungspunkt.
Eg. Eisessig.
Einw. Einwirkung.
Entw. Entwickelung.
F. Schmelzpunkt.
Fl. Flüssigkeit.
Ggw. Gegenwart.
gel. gelöst.
h. heifs.
k. kalt.
K. Siedepunkt.
$K_{760}$. Siedepunkt bei 760 mm Druck.
kl. kaum löslich.
KW-stoff. Kohlenwasserstoff
konz. konzentriert.
l. löslich.
ll. leicht löslich.
Lg. Ligroin.
Lsg. Lösung.
M. Masse.
Mon. Monographie.
mkr. mikroskopisch.
Nd. Niederschlag.
PAe. Petroleumäther.
% Prozent. ‰ Promille.
%ig. prozentig. ‰ig promillig.
Prod. Produkt.
Rk. Reaktion.
schm. schmelzend, schmilzt.
sd. siedend, siedet.
sll. sehr leicht löslich.
swl. sehr wenig (schwer) löslich.
unl. unlöslich.
Unters. Untersuchung.
u. Mk. unter dem Mikroskop.
Verb. Verbindung.
Verf. Verfahren.
verd. verdünnt.
W. Wasser.
w. warm.
wl. wenig (schwer) löslich.
wss. wässerig.
Zers. Zersetzung.
zers. zersetzend, zersetzt.
zl. ziemlich löslich.
Zus. Zusammensetzung.

In den Schlufscitaten werden die Monate durch die Ziffern 1—12 bezeichnet (z. B. 24/8). Das erste (spätere) Datum ist das Datum der Publikation, das zweite (frühere) das Datum der Arbeit (z. B. 24/11. [3/11.]; Sitzungstage von Gesellschaften oder Akademien sind mit einem * (z. B. [13/8.*]) bezeichnet.

# Chemisches Central-Blatt.

1890 Band I. No. 1. 1. Januar.

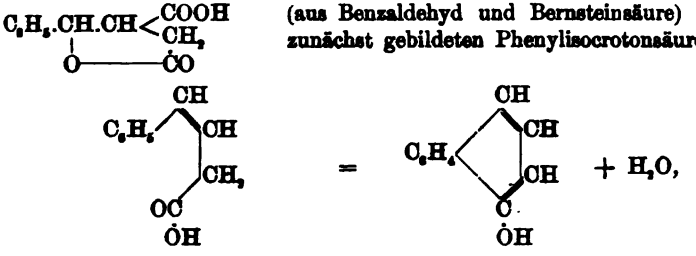

# Übersichten.*)

## Organische Chemie.

**Naphtalin und seine Derivate**; von **Julius Wagner.** Das Studium des Naphtalins ist in den letzten Jahren ein sehr reges geworden. Die Ursache dieser Erscheinung dürfte zum Teil darin zu finden sein, daſs mehr und mehr die technische Wichtigkeit der Naphtalinverbb., insbesondere seiner zur Erzeugung von Azofarbstoffen dienenden Sulfosäuren hervortritt. Zur Abgrenzung der Patentansprüche und Patentrechte ist deshalb die Klarlegung der Isomerieverhältnisse und auch der beim Naphtalin besonders hervortretenden Umlagerungsverhältnisse notwendig geworden und von verschiedener Seite in Angriff genommen worden.

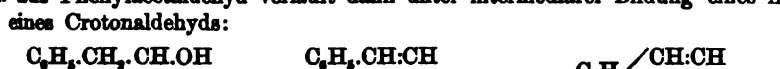
1. Bildungsweisen: Neue Bildungsweisen des Naphtalins sind nicht bekannt geworden. Die neben der pyrogenen Erzeugung noch bestehenden Methoden haben indessen Veranlassung zu einigen Arbeiten gegeben. Bekanntlich entsteht nach:

aus o-Xylylenbromid u. Dinatriumacetylentetracarbonsäureester der Ester der Tetrahydronaphtotetracarbonsäure, deren Silbersalz bei der Destillation Naphtalin liefert (vergl. **87.** 985). Möglicherweise konnten isomere Naphtaline aus m- und p-Xylylenbromid entstehen, jedoch sind die dahin gerichteten Verss. erfolglos geblieben (Stanley Kipping **88.** 250). Die Bildung des Naphtols aus Phenylparaconsäure:



(aus Benzaldehyd und Bernsteinsäure) oder aus der zunächst gebildeten Phenylisocrotonsäure nach:

veranlaſste Zincke (**87.** 1146), einen früher aus Styrolenalkohol und aus Phenylacetaldehyd erhaltenen Kohlenwasserstoff für $\beta$-Phenylnaphtalin zu erklären. Seine Bild. aus Phenylacetaldehyd verläuft dann unter intermediärer Bildung eines Aldols und eines Crotonaldehyds:

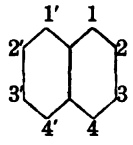


Aldol — Diphenylisocrotonaldehyd — $\beta$-Phenylnaphtalin.

*) *Unter dieser Rubrik wird das „Chemische Central-Blatt" auch in diesem Jahre fortfahren, von Zeit zu Zeit kleinere Originalarbeiten zu bringen, welche bestimmt sind, die Fortschritte der Chemie auf den einzelnen Gebieten zusammenzufassen und dem Leser den Überblick zu erleichtern.* D. Red.

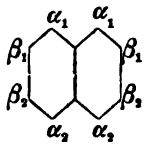
2. Isomerieverhältnisse beim Naphtalin. Während nur zwei Reihen von Monosubstitutionsderivaten des Naphtalins bekannt sind, die als „$\alpha$-“ u. „$\beta$-“Verbb. unterschieden werden, je nachdem ein dem anderen Kern benachbartes oder nicht benachbartes H-Atom ersetzt ist, giebt es zehn Reihen von Diderivaten. Die Bezeichnung der Isomerien ist leider in sehr verschiedener Weise geschehen. Die englische chemische Gesellschaft (**89.** I. 793) hat beschlossen, in jedem Kerne von 1—4 zu numerieren und die C-Atome des zweiten Kernes mit einem Index zu versehen (I). REVERDIN u. NÖLTING[1] bevorzugen ein Schema (II), in dem die C-Atome mit $\alpha$ und $\beta$, aufserdem mit 1 und 2 bezeichnet sind; andere (ERDMANN) III numerieren von 1—8 und gehen dabei von einem $\alpha$-C-Atome aus. Ein weiteres Schema (IV) hat $\alpha_1$, $\alpha_2$, $\alpha_3$, $\alpha_4$, $\beta_1$, $\beta_2$, $\beta_3$, $\beta_4$, ein anderes $\alpha$, $\alpha_1$, $\alpha_2$, $\alpha_3$ (V, aus BERNTHSEN, organische Chemie). ERDMANN's Bezeichnung ist die vollkommenste, sie giebt jedenfalls am wenigsten zu Irrtümern Anlafs. Mit der englischen Bezeichnung teilt sie nach REVERDIN und NÖLTING den Übelstand, dafs sie nur anwendbar ist, wenn die Stellung der Substituenten genau bestimmt ist, doch können die eventuell in Frage kommenden Stellungen nebeneinander angeführt werden. Z. B. (2)(3)Nitro-(1)-naphtol, wenn es sich um ein an $\beta$-Stelle desselben Kernes nitriertes $\alpha$-Naphtol handelt, wenn aber noch nicht entschieden ist, welche $\beta$-Stelle substituiert ist.

I



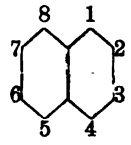

englisches Schema

II



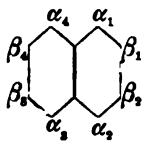

Schema von REVERDIN und NÖLTING

III

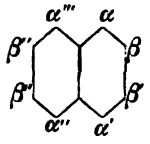



ERDMANN's Schema

IV




V

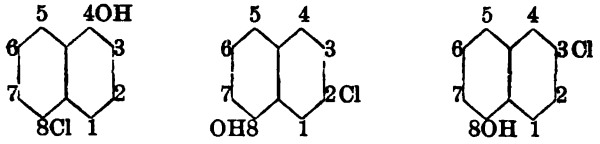



Gegen das englische Schema, dessen Indices leicht Irrtümer veranlassen, und für das ERDMANN'sche Schema spricht noch, dafs bei Annahme des letzteren gleichmäfsige Bezeichnung beim Benzol und Naphtalin stattfindet und dafs der häufige Gebrauch der Worte „heteronucleal“ und „homonucleal“ überflüssig wird. Die disubstituierten Verbb. 1, 8 und 4, 5 bezeichnet man nach BAMBERGER's Vorschlag als *peri-Derivate*. Sie verdienen eine besondere Bezeichnung, weil sie, obgleich keine o-Verbb., sich diesen vielfach sehr ähnlich verhalten.

3. Konstitutionsbestimmung. Ob ein Monosubstitutionsderivat der $\alpha$- oder $\beta$-Reihe angehört, ist meist — sei es durch Überführung in der Stellung nach bereits bekannte Naphtalinderivate oder durch Oxydation zu Phtalsäuren — leicht zu beweisen; gröfsere Schwierigkeiten sind bei der Konstitutionsbestim. der Diderivate zu überwinden, da es deren zehn Reihen giebt, u. unter Umständen leicht Umlagerungen eintreten. In vielen Fällen liegen ferner Gemenge von nur schwierig zu trennenden isomeren Verbb. vor. Zu den bekannten, zum grofsen Teil auch beim Benzol angewandten Methoden gehört unter anderen die Verwandlung in Dichlor- oder Dibromnaph-

[1] Bulletin de la société industr. d. Muhlhouse Decembre 1887, oder separat. Sur la constitution de la naphtaline et de ses dérivés. Muhlhouse 1888.

taline, deren Konstitution natürlich bekannt sein muſs. Einen wichtigen Beitrag hierzu lieferte ERDMANN (**88**. 1386 u. 1411). Kondensiert man statt Benzaldehyd (s. o.) die chlorierten Benzaldehyde mit Bernsteinsäure, so entstehen drei Chlorphenylparaconsäuren und daraus drei Chlor-$\alpha$-naphtole, nämlich:




die 4—8-Verb. aus o-Chlorbenzaldehyd, die 2—8-Verb. aus p-Chlorbenzaldehyd u. die 3—8-Verb. aus m-Chlorbenzaldehyd. Im letzten Falle hätte auch die 1-8-Verb. entstehen können, doch wurde nachgewiesen, daſs dies nicht der Fall ist (ERDMANN **88**. 1411). In analoger Weise wurde die 2—4-Verb. aus o-p-Dichlorbenzaldehyd gewonnen (**89**. I. 195). Durch Vergleich dieser Chlornaphtole und der durch $PCl_5$ aus ihnen entstehenden Dichlorverbb. mit den Verbb., welche aus Naphtolsulfonsäuren und Naphtylaminsulfonsäuren durch $PCl_5$ etc. gewonnen werden, läſst sich vielfach die Konstitution dieser Säuren feststellen. Allgemein werden nämlich die Sulfongruppen mittels $PCl_5$ oder $PBr_5$ durch Cl und Br ersetzt, ebenso die Hydroxylgruppen, in welche die Amidogruppe durch Diazotieren etc. leicht überzuführen ist. Besondere Wichtigkeit hat das Verfahren von ERDMANN durch den unzweifelhaften Nachweis gewonnen, daſs zwei isomere Dichlornaphtaline von nahezu gleichem F. vorkommen. Wahrscheinlich hatte dies schon CLEVE (**87**. 492) gemacht, die frühere Nichtkenntnis dieser Thatsache hat mancherlei Irrtümer in der Konstitutionsbestimmung veranlaſst.

Ausgedehnte Arbeiten über die Isomerieverhältnisse der Naphtalinderivv. hat auch ARMSTRONG zum Teil mit seinen Schülern ausgeführt. Hinsichtlich der Dichlorverbb. gelangt er zu wesentlich gleichen Ergebnissen (**89**. I. 102) wie ERDMANN, einige Einwendungen gegen letzteren (**89**. I. 195) hat dieser (**89**. I. 195) entkräftet. ARMSTRONG sucht die Isomerieverhältnisse in der Weise zu erklären, daſs er die Substitutionsregelmäſsigkeiten der Sulfonsäuren erforscht und so die Konstitution derselben feststellt, die Konstitution der Dichlorverbb. z. B. ist natürlich dieselbe, wie die der Sulfonsäuren, aus welchen sie — sei es durch $PCl_5$ oder durch hydrolytische Abspaltung der Sulfongruppe — entstehen.

4. Spaltung von Naphtalinverbb. Abbau von Naphtalinverbb. hat verschiedentlich stattgefunden; die Spaltung erfolgte wesentlich durch Einwirkung oxydierender Mittel auf Naphtole. HENRIQUEZ (**88**. 855) fand, daſs $\alpha$-Naphtolnatrium durch $KMnO_4$ in o-Carboxyphenylglyoxylsäure, $C_6H_4<\begin{matrix}CO.COOH\\COOH\end{matrix}$, übergeht, BENEDIKT und EHRLICH (**88**. 1268 u. **89**. I. 717) erhielten mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. aus $\beta$-Naphtol o-Zimmtcarbonsäure, $C_6H_4<\begin{matrix}CH:CH.COOH\\COOH\end{matrix}$. In beiden Fällen wird ein saures Nebenprod. erhalten, ob dasselbe, ist nicht festgestellt. Wie man sieht, geht bei der Oxydation des $\alpha$-Naphtols ein C-Atom verloren. Während der Mechanismus dieser Rk. noch festzustellen bleibt, ist er bei der Spaltung der Naphtolverb. mittels Halogenen durch ZINCKE klar gestellt. Die Ergebnisse dieser umfangreichen Untersuchungen lassen sich hier nur andeuten. Wesentlich ist folgendes. Aus $\beta$-Naphtochinon durch Cl (**87**. 794. 1041; **88**. 38. 405), aus Diamido-$\alpha$-naphtol durch Br (**87**. 958; **88**. 373), durch ClOH und BrOH aus Chlor- und Bromoxynaphtochinon (**88**. 1387) und durch Cl aus $\alpha$- und $\beta$-Naphtol (**88**. 792; **89**. I. 321. 675) entstehen nach verschiedenen Zwischenprodd. gechlorte und gebromte Ketoverbb. des Naphtalins. Angegriffen wird nur der Ring, in welchem die Chinon- oder Phenolgruppen enthalten waren, zugleich werden successive in ihm die doppelten Bindungen gelöst.

Alkali spaltet verschiedene dieser Verbb., es entstehen Vinylbenzylcarbonsäuren. So entsteht aus $\beta$-Naphtol $\beta$-Pentachlor-$\beta$-ketohydronaphtalin, welches durch alkohol. KHO nach:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CCl_2\cdot CO\\ CHCl.CCl_2\end{matrix} + H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}CCl_2.COOH\\ CCl:CClH\end{matrix} + HCl$$

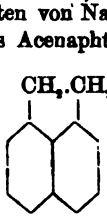
in Dichlorvinyldichlorbenzylcarbonsäure übergeführt wird. Andere dieser Halogenketoverbb. werden durch Alkali zwar jedenfalls intermediär gespalten, doch tritt gleich anderweite Bindung, und zwar zu einem fünfgliedrigen Ringe ein. Z. B.:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO.CO\\ CO.CX_2\end{matrix} + H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}CO.COOH\\ CO.CX_2H\end{matrix}$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO.COOH\\ CO.CX_2H\end{matrix} + H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}C(OH)_2.COOH\\ CO.CX_2H\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}C(OH).COOH\\ >CX_2\\ CO\end{matrix} + H_2O.$$

Es werden also Indenderivv. (**89.** II. 84) gebildet.

5. Homologe des Naphtalins Die Darst. der früher schon mittels der $AlCl_3$-Methode erhaltenen Homologen, überhaupt die Anwendung der letzteren beim Naphtalin bespricht ausführlich Roux (**88.** 37). Hervorzuheben ist, dafs die Rk. schwieriger als beim Benzol verläuft, auch mehr Zersetzungsprodd. gebildet werden, und zumeist isomere entstehen. Von einzelnen Verbindungen kommt aufser dem oben (S. 1) genannten $\beta$-Phenylnaphtalin, welches nach Smith (**89.** I. 793) auch beim Durchleiten von Naphtalin und Brombenzol durch glühende Röhren entsteht, hauptsächlich das Acenaphten in Betracht. Dieser eigentümliche, als peri-(1,8)-Äthylennaphtalin,



(Bamberger u. Philip, **87.** 355) aufzufassende Körper entsteht, wenn $\alpha$-Äthylnaphtalin durch glühende Röhren geleitet wird, ferner aus $\alpha$-Bromäthylnaphtalin, $C_{10}H_7.C_2H_4Br$, und alkohol. KHO bei 180°. Über glühendem PbO wird er zu Acenaphtylen, $C_{10}H_6<\begin{matrix}CH\\ \|\\ CH\end{matrix}$; Graebe und Ferko (**87.** 519), Quincke (**87.** 492; **88.** 792) haben Derivate desselben untersucht. Dafs das Acenaphten wirklich ein peri-Derivat ist, folgt aus seiner Oxydation zu Naphtalsäure, resp. Derivaten derselben. Naphtylierte Äthane sind auf zwei Wegen gewonnen. Zwanziger liefs Dichloräther, $C_2H_5.O.CHCl.CH_2Cl$, auf beide Naphtole wirken; während die Konstitution des $\beta$-Derivates noch nicht erwiesen ist, ist das $\alpha$-Derivat als Trioxytrinaphtyläthan (Äthenyltri-$\alpha$-naphtol):

$\begin{matrix}CH_2\cdot C_{10}H_6OH\\ |\\ CH<C_{10}H_6OH\\ C_{10}H_6OH\end{matrix}$ erkannt worden. s-Dinaphtyläthan, $\begin{matrix}CH_2.C_{10}H_7\\ |\\ CH_2.C_{10}H_7\end{matrix}$, hat Bamberger (**88.** 286) durch Reduktion der Naphtoëthiamide neben den typisch entstehenden Naphtylbenzylaminen erhalten.

6. Hydroverbb. des Naphtalins. Dieselben sind in aufserordentlichem Umfange durch Bamberger u. seine Mitarbeiter untersucht (**87.** 332; **88.** 579. 753. 925. 1064; **89.** I. 538. 630. 631; **89.** II. 85. 86. 87). Als allgemeines Ergebnis wurde folgendes gefunden. Bei Hydrierung der Naphtylamine durch A. u. Na wird stets nur in einem Kerne völlig hydriert, es bilden sich Tetrahydroverbb. Je nachdem der amidierte oder der nichtamidierte Kern den H aufnimmt, bilden sich Prodd. von völlig verschiedenen Eigenschaften, die als alicyclische (die den aliphatischen Aminen ähneln) u. als aromatische Tetrahydrobasen unterschieden werden (vergl. **89.** II. 86). Dem verschiedenen chemischen Charakter — die aliphatischen Basen sind u. a. weit stärker und bilden beständige Nitrite statt Diazoverbb. — entspricht teilweise ein verschiedenes physiologisches Verhalten, insofern alle alicyclischen Basen der $\beta$-Reihe stark mydriatisch etc. wirken (**89.** II. 631). Gewöhnlich werden ar- und al-Basen

neben einander gebildet. Hydrierung der Naphtonitrile (87. 955) gab neben etwas α-Dihydronaphtalin etc. hauptsächlich die isomeren Tetrahydrobenzylamine, die der Naphtoëthiamide (88. 286) Dinaphtyläthan.

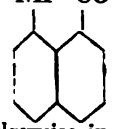
Als Hydronaphtalinderivat, $C_{10}H_{12}.OCH_3.C_2H_4$, soll nach KASSNER (89. I. 18. 101) das Panikol, eine Verb. aus dem fetten Öl der Hirse (87. 935; 88. 1264) aufzufassen sein.

Über hydrierte Carbonsäuren vgl. bei letzteren.

7. Halogensubstituierte des Naphtalins. Der bedeutsamen Rolle, welche z. B. die Dichlorverbb. für die Ermittelung der Isomerieverhältnisse spielen, ist oben bereits gedacht. Hier soll noch erwähnt werden, daſs GUARESCHI (87. 794; 88. 1545) zum Teil mit BIGINELLI (87. 518) reichhaltiges Material über Chlorbromnaphtaline beigebracht hat. Das 1,2-Dichlornaphtalin hat HELLSTRÖM näher untersucht (89. I. 102).

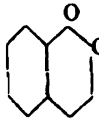
8. Aldehyde, Ketone etc. BAMBERGER stellte die noch unbekannten Aldehyde der Naphtoësäuren dar (β-Verb. 87. 796; α-Verb. 88. 331). Ausgehend vom Diazonaphtalinchlorid wurde nacheinander Naphtonitril, Naphtoëthiamid, Naphtylmethylamin, Naphtylmethylalkohol dargestellt und endlich der Aldehyd gewonnen. Der Hydrierung der als Zwischenprodd. gewonnenen Nitrile und Thiamide ist oben bereits gedacht. Die Naphtylphenylketone hat KEGEL (88. 1306) näher untersucht, ein Naphtolmethylketon (Acetonaphtol) erhielt WITT (88. 375) aus Naphtol, Eisessig u. Schwefelsäure. Seine Eigenschaften geben eine Stütze für die Auffassung des Ketonaphtols (durch Destillation von Benzallävulins., $C_6H_5.CH:C<^{CO.CH_3}_{CH_2.COOH}$), als Acetonaphtol (88. 470, ERDMANN).

9. Carbonsäuren des Naphtalins. Die beiden Monocarbonsäuren, die Naphtoësäuren u. ihre Derivate hat EKSTRAND (87. 795; 88. 1435. 1484) in Fortsetzung seiner früheren Arbeiten näher beschrieben, auch ihre Substitutionsprodd. untersucht. Hervorzuheben ist hier die Bild. eines sich spontan bildenden inneren Anhydrids aus peri-(1,8)-Amidonaphtoësäure:



welches Vf. als Naphtostyril bezeichnet. Gewonnen wurden die Naphtoësäuren durch Verseifen des Nitrilgemisches, welches bei Destillation von Alkalinaphtalinsulfat mit Ferrocyankalium entsteht, und Trennung der Ca-Salze. Auch BAMBERGER u. PHILIP (87. 355) erhielten das Naphtostyril, sie wandelten die Amidosäure folgeweise in die Cyanverb. und die Dicarbonsäure um. Der letzteren Identität mit Naphtalsäure, dem Oxydationsprod. des Acenaphtens, beweist für diese Verbb. die peri-(1,8)-Stellung.

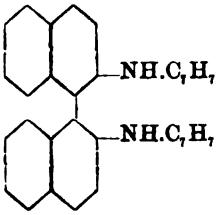
Naphtolcarbonsäuren, insbesondere solche des α-Naphtols wurden in gröſserer Zahl durch R. SCHMIDT und BURKARD (87. 1503) aus den Na-Verbb. der Naphtole und flüssiger $CO_2$, also nach Analogie der Salicylsäure, erhalten. Die so entstehende α-Oxynaphtoësäure (übrigens schon durch ELLER und SCHÄFFER bekannt) ist für v. HEYDEN's Nachfolger (87. 132. 1463) patentiert, sie wirkt stark antiseptisch, wenngleich toxisch. NIETZKI und GUITERMANN (87. 796) haben für sie die Formel:



also der Salicylsäure entsprechend, wahrscheinlich gemacht, KÖNIG (89. I. 584) führte sie in eine Sulfosäure über.

Wiederum entsprechend der Salicylsäure wurde die α- und β-Oxynaphtoësäure mit $PCl_5$ behandelt (WOLFFENSTEIN, α-Verb. 87. 1041; 88. 752; 89. I. 75, und RABE, β-Verb. 89. I. 429) und hierbei Phosphorsäureester derselben u. Chlornaphtoësäuren. Letztere lieferten nach Elimination des Chlors β-, resp. α-Naphtoësäuren, es kann angenommen werden, daſs beide Male das Carboxyl in die dem Hydroxyl benachbarte Stelle des anderen Buchstabens tritt, die Säuren wären demnach β-Oxy-α-naphtoësäure u. α-Oxy-β-naphtoësäure.

Von Polycarbonsäuren wurde die Hydronaphtalsäure (ANSELM, **89**. I. 584) untersucht, sie entsteht durch Reduktion der peri-(1,8)-Naphtalindicarbonsäure (Naphtalsäure s. o.), aufserdem die Tetrahydronaphtalincarbonsäure (PERKIN, **87**. 985) und die Naphtalintetracarbonsäure, welche BAMBERGER u. PHILIP (**87**. 1197) aus Pyren durch Oxydation erhielten u. als Di-peri-Säure 1,4,5,8 formulieren.




*Dinaphtyle etc.* Dinaphtylverbb. sind von PAUL (**87**. 465) und von WITT (**88**. 471) beschrieben. WITT erhielt ein Di-p-tolyl-di-$\beta$-amidodi-$\alpha$-naphtyl (s. nebenstehende Formel) durch Oxydation von p-Tolyl-$\beta$-naphtylamin mit Nitrosodimethylanilinchlorhydrat oder $FeCl_3$, die Rk. ist als Beweis für die unter Umständen ausschliefslich oxydierende Wirk. der Nitrosoverbb. von Wichtigkeit. (Schlufs folgt.)

## Apparate.

**A. Gawalowski**, *Sänkcylinder.* Wer viel mit Spindelungen zu thun hatte, wird den Übelstand der erschwerten Reinigung des gebrauchten Sänkcylinders zur Genüge durchgemacht haben.

Eine eben so einfache, wie handliche Konstruktion behebt diesen Übelstand. Das Sänkrohr *A* (Fig. 1) ist unten offen, eben geschliffen, und mit dem Deckglas *B* verschliefsbar. Der Verschluſs wird, ähnlich wie bei den Polarisationsröhren, durch die Metallfassung *D*—*E* vermittelt.

Allfällige Richtigstellung erfolgt durch *F* (eine über Kreuz gestellte Libelle), bezw. durch die Stellschrauben *G*, $G_2$, welche überdies ermöglichen, den Sänkcylinder auf grund der am Kopf eingeätzten Marken auf den Meniskus einzustellen. (Mitt. vom Vf.)

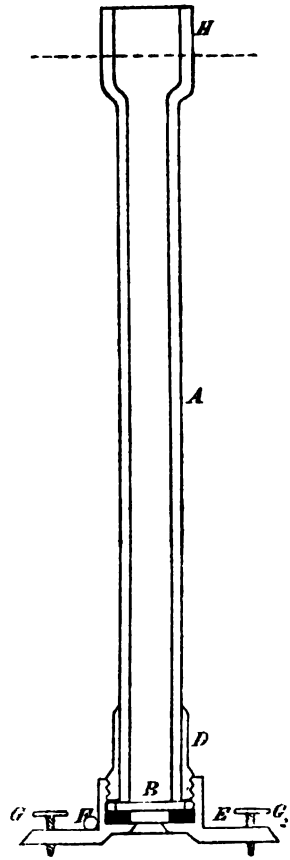



Fig. 1.

**J. F. Eykman**, *Apparat zur Bestimmung der Dampfdichte bei geringem Druck.* Der App. ist eine Modifikation des V. MEYER'schen Luftverdrängungsverfahrens, indem an Stelle der Zunahme des Volums bei konstantem Druck die durch die Vergasung des zu untersuchenden Körpers erzeugte Druckvergröfserung bei konstantem Volum gemessen wird. Das Prinzip desselben ist ohne weiteres aus Fig. 2 verständlich. Die Glasbirne *A* ist innerhalb eines Metallbades mittels des Korkes *q* montiert, der aufserdem noch von einem Thermometer durchsetzt ist. *X* stellt einen Rückfluſskühler für die Heizflüssigkeit des Bades dar. An das Gefäſs *A* wird mittels Glasschliffes der rechts in natürlicher Gröfse gezeichnete Teil *B* angesetzt, in welchem sich am Anfang des Vers.

suchs der zu untersuchende Körper in einem Glasröhrchen eingeschmolzen und von den Armen des Glashahns *H* getragen befindet. Die Füllung der Röhrchen veranschaulicht die untere Figur; durch Wägen desselben vor und nach der Füllung erfährt man die Menge eingebrachter Substanz. Der ganze Apparat wird leergepumpt u. mittels des Hahns *R* mit einem indifferenten Gase unter dem gewünschten (geringen) Druck gefüllt, welch letzteren man am Manometer abliest. Die untere Öffnung *P* desselben ist besonders gezeichnet.

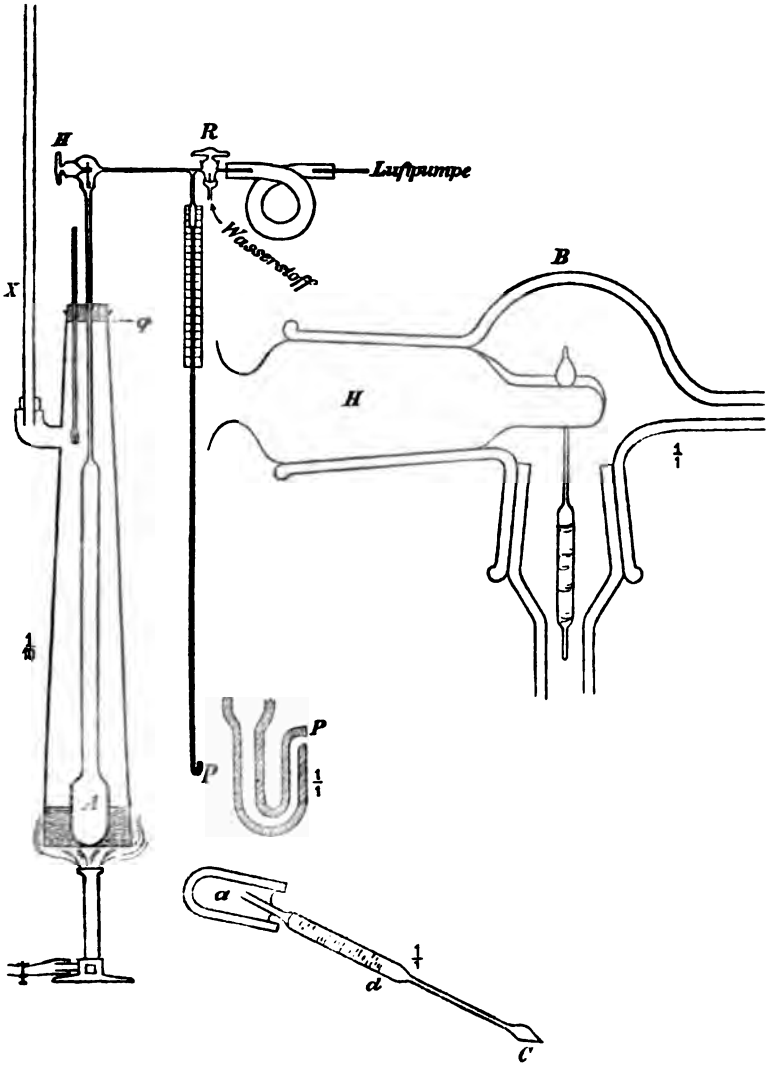



Fig. 2.

Ist nun die Erhitzung des Bades soweit fortgeschritten, dafs es völlig von den Dämpfen der Heizflüssigkeit erfüllt ist, so zerbricht man durch Drehen des Hahnes *H*

das dünne, nicht mit Fl. erfüllte Ende des Substanzröhrchens, welches infolgedessen auf den Boden des Gefäßes *A* fällt u. seinen Inhalt schnell vergast. Entsprechend der Druckzunahme fließt nun aus *P* eine Quantität Hg aus, welche man wägt. Die DD. läßt sich nun aus dem Gewicht der angewendeten Substanz, des ausgeflossenen Hg, den Drucken, welche das Manometer zu Anfang u. zu Ende des Vers. anzeigt, dem Volum der Röhre *A* u. dem eines Skalenteils des Manometers sowie schließlich der Temperatur des Bades berechnen. Als Korrektionsgrößen gehen in die vom Vf. benutzte Formel (dieselbe ist im Original durch Druckfehler entstellt, d. Ref.), außerdem noch das Volum des Apparates vom Kolben *q* an bis zum Manometer, sowie die Temperatur der Umgebung ein. Eine Anzahl von Werten, die Vf. mit seinem Apparat an organischen Verbb. erhalten hat, u. die meistens bis auf weniger als 1% mit den aus der Formel berechneten stimmen, beweisen die Brauchbarkeit des Apparats. Wenn man über die Öffnung des Manometers ein Eudiometer stülpt, so läßt der Apparat ohne weiteres die DD. genau nach dem MEYER'schen Verfahren bei gewöhnlichem Druck bestimmen. (B. **22**. 2754—58. 11/11. [20/10.] 89. Amsterdam.) NERNST.

**J. Krasiltschik**, *Neuer Brütschrank, mit einer Petroleumflamme heizbar und für jede Temperatur regulierbar.* Die Petroleumflamme macht Vf. dadurch regulierbar, daß er dicht über der breiten Öffnung des Flachbrenners ein quer verlaufendes, horizontal bewegliches Stäbchen anbringt, durch dessen Verschiebung ein beliebiger Bruchteil der Flamme ausgelöscht werden kann. Der Vegetationskasten ist nach dem Prinzip d'ARSONVAL gebaut; die Ausdehnung des W. überträgt sich mittels einer Kautschukmembrane auf einen Hebel, der mit der erwähnten Reguliervorrichtung in Verb. steht u. diese reguliert. (AIP. 1889. 166; CBk. **6**. 59—60.) PROSKAUER.

**T. H. Easterfield**, *Ein einfacher Wasserbadregulator.* Ein beiderseits offenes Glasrohr ist, wie aus Fig. 3 ersichtlich, zweimal parallel gebogen u. mit zwei seitlichen Röhren versehen. Die obere dient zum Wasserzufluß, die untere bewirkt, daß, wenn die Röhren einmal mit W. gefüllt sind, das Niveau im Wasserbade bei beständigem Zufluß niemals über die Höhe der unteren Röhre hinauskommt. (ChN. **60**. 250.) BODL.

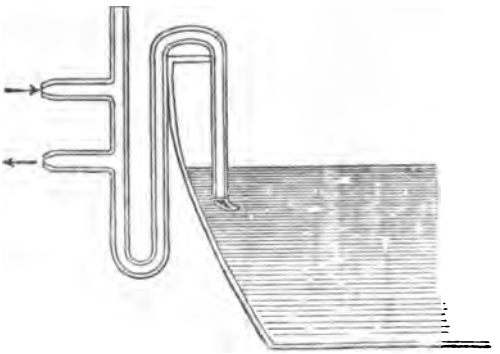


Fig. 3.

**Henry Gautier**, *Apparat zur fraktionierten Destillation im Vakuum.* Die Einrichtung des Vorstoßes, [deren Prinzip bereits von RAIKOW (**88**. 846) u. BRÜHL (**89**. I. 309) in etwas anderer Ausführung zur Anwendung gebracht worden ist] ist aus der Abbildung (Fig. 4) ersichtlich. Der Teil *d* ist in *a* eingeschliffen u. läßt sich darin leicht drehen. Das durch den Kautschukstöpsel gehende Rohr *t* komm vom Destillierapparat, das andere *f* geht zur Luftpumpe. Durch Drehung von *a* um *d* bringt man die Vorlagen der Reihe nach unter das Ausflußrohr *t*. (BPar. [3.] **2**. 675—76. November 1889.) ARENDT.

**Franz Konther**, *Neuer verbesserter Extraktionsapparat.* Der ältere, vom Vf. konstruierte u. auf die Namen SCHMIDT u. HAENSCH patentierte Apparat (**88**. 654) ist neuerdings in der Weise abgeändert worden, daß es möglich ist, in denselben auch Patronen, Filter, Trichter mit Filter, Wägegläschen, welche eigens dazu angefertigt sind, einzuführen. Die ältere Konstruktion eignet sich vorzüglich für Rübenextraktionen,

überhaupt da, wo der Rückstand nicht verwendet werden soll, da sich der Brei, vermittels des Steigrohrs, sehr schnell entfernen läßt, und dasselbe auch weiter nicht hinderlich ist. Anders verhält es sich bei Fett-, Öl-, Pulver- etc. Extraktionen, wo die Abtropfvorrichtung etwas hinderlich war. Um dies zu vermeiden, hat Vf., wie aus der Skizze (Fig. 5) ersichtlich, die Abtropfvorrichtung außerhalb des Extraktionsapparates angebracht. Da nun das Aufsteigerohr eingeschliffen ist, wurde dasselbe zu einem Hahne gestaltet, indem man es mit einem Loch versah u. an der äußeren Dichtungsfläche einen kleinen Ausflußansatz anbrachte, welcher gestattet, zu jeder Zeit den Verlauf der Extraktion zu prüfen, sowie den Äther, Alkohol etc. direkt u. schnell von dem Extrakt abzudestillieren.

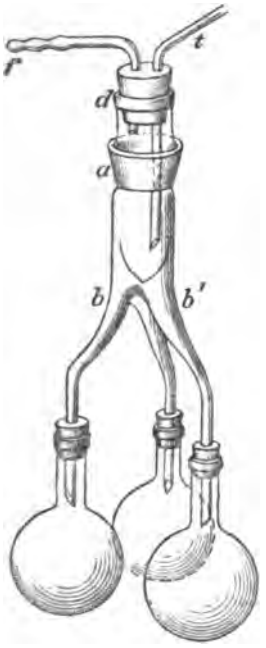



Fig. 4.

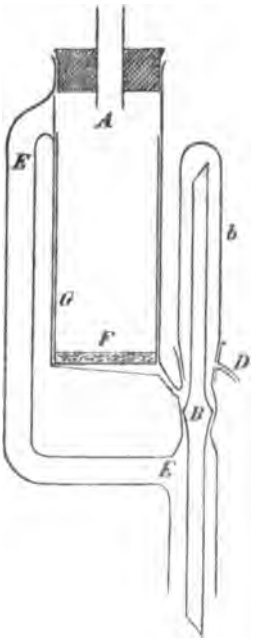



Fig. 5.

Der Apparat besteht aus dem Extraktionskörper A., welcher zur Aufnahme der zu extrahierenden Substanz dient, entweder direkt oder vermittels einer Patrone, Trichter, Wägegläschen *G* etc., die Abtropfvorrichtung besteht aus dem Abtropfrohr *B*, Aufsteigerohr *b* nebst Hahn *D*; *E* ist das Rohr für die aufsteigenden Dämpfe, *F* Filtriereinlage. Soll der Extraktionsapparat gebraucht werden, so verfährt man am vorteilhaftesten folgendermaßen. Zunächst wägt man den Extraktionskolben, bringt den nötigen A., Ä. etc. hinein, verbindet den Extraktionsapparat mit dem Kolben, führt dann vorsichtig die gewogene zu extrahierende Substanz in *A* ein, entweder in Form einer Patrone mit Trichter oder Wägegläschen mit Filter etc., verbindet den Apparat mit dem Kühler, befestigt den Apparat und bringt das Wasserbad nebst Flamme darunter.

Will man nun untersuchen, wie lange man braucht, um eine bestimmte Menge auszulaugen, so ist zu diesem Ende der an den eingeschliffenen Teilen angebrachte Hahn von größter Wichtigkeit. Er wird durch Drehen des Aufsteigerohrs *b* geöffnet,

u. man läfst einen Tropfen auf Platinblech, Uhrglas oder in ein Reagensrohr fallen, je nachdem die Prüfung vorgenommen werden soll; man versäume aber nicht, bei Zusammenstellung des Apparates das Aufsteigerohr *b* so einzusetzen, dafs das Loch desselben nicht weit vom Hahnansatz sich befindet, u. es nur einer geringen Drehung des Aufsteigerohrs bedarf, um den Abschlufs herzustellen. Hat man bei der ersten Unters. festgestellt, dafs eine bestimmte Substanz 30 Minuten zur vollkommenen Auslaugung brauchte, so giebt man bei weiteren Analysen 5 Min. zu u. prüft dann erst. Es ist selbstverständlich, dafs man das der Sicherheit wegen bei jeder Extraktion vornehmen mufs.

Ist die Extraktion beendet, so öffnet man den Hahn u. läfst den A., Ä. etc. in eine untergehaltene Flasche fliefsen, eventuell in das Extraktionskölbchen, wenn man nicht das Kölbchen mit dem Extrakt wägen will; soll dies aber geschehen, so mufs der in dem Kölbchen noch befindliche A., Ä. etc. überdestilliert und ebenfalls durch Öffnen des Hahnes in die Flasche abgelassen werden. Ist der A. vollkommen abdestilliert, so nimmt man das Kölbchen, wischt es äufserlich gut ab, bringt es zur vollkommenen Trocknung und Entfernung des Ä. in einen Trockenschrank, läfst im Exsiccator erkalten und wägt.

Der Extraktionsapparat nebst Wägegläschen ist nur von der Firma Fischer & Röver, Stützerbach i. Th. zum Preise von 5 Mark zu beziehen. (DZI. **14**. 1416 bis 17.) Arendt.

**Pratt**, *Löten von Platintiegeln.* Der Vf. wendet hierzu das Goldchlorid an, welches sich unter der Einw. der Wärme in Chlorür umwandelt, dann bei höherer Temperatur sämtliches Chlor verliert u. das metallische Gold zurückläfst. Das Verfahren ist folgendes: Man giebt einige Milligramme Goldchlorid über das zu verstopfende Loch und erhitzt bis zum F. des Salzes, ungefähr auf 200°. Bei weiterem Erhitzen wird das Gold in metallischem Zustande reduziert. Man läfst dann das Lötrohr auf den unteren Teil des Tiegels, u. zwar auf den zu lötenden Teil einwirken, wobei das Gold schm. Es bildet sich dabei eine sehr schöne Lötung. Dieses Verfahren wird einige Male wiederholt, bis die Reparatur eine vollständige ist. Durch dieses Verfahren wird eine Hauptschwierigkeit der gewöhnlichen Lötung vermieden, bei welcher der Goldfaden durch lange Zeit in einer gleichen Lage gehalten werden mufs. (JPCh; PP. **22**. 814.) Arendt.

**A. Stutzer**, *Ein Schüttelapparat für Flüssigkeiten.* Den von ihm erfundenen Schüttelapparat (**89**. I. 241) hat Julius Schaefer dahin abgeändert, dafs er auch zum Schütteln von Fll. benutzt werden kann. Es ist statt der Siebe ein Kasten angebracht, in welchen Flaschen zweireihig gelegt werden können, so dafs der Boden an zwei schrägen Seitenwänden des Kastens fest anliegt, während der Hals mittels einer hölzernen Klammer, die in verschiedenen Entfernungen von den Seitenwänden eingestellt werden kann, u. einer Blechkapsel festgehalten wird. Man kann 6 Flaschen gleichzeitig schütteln. Besonders eignet sich der Apparat für die aräometrische Milchfettbestimmung nach Soxhlet. Man schüttelt dann 7 Minuten die Milch mit der Kalilauge und 3 Minuten nach dem Zusatz von Ä. Der Apparat ist von Franz Müller in Bonn zu beziehen. (ZAng. 1889. 640—41.) Bodländer.

**C. J. H. Warden**, *Flasche zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes zum Gebrauch in tropischen Gegenden.* Die gewöhnlichen, mit einem kapillar durchbohrten Stopfen versehenen Pyknometer können in tropischen Gegenden nicht angewandt werden, weil man, wenn sie bei 15,5° gefüllt sind, nicht sofort wägen kann, da sich das Pyknometer bei der hohen Zimmertemperatur und dem grofsen Feuchtigkeitsgehalt der Luft mit W. beschlägt. Man mufs also warten, bis das bei 15,5° gefüllte Pyknometer die Zimmertemperatur angenommen hat, u. deshalb bringt Vf. über dem durchbohrten Stopfen ein dicht aufgeschliffenes Gefäfs von 4—5 ccm Inhalt an, welches

oben eine kapillare Durchbohrung hat. Das bei der Erwärmung aus dem Pyknometer austretende W. fliefst in das Gefäfs, u. die Luft aus diesem entweicht durch die kapillare Öffnung. (ChN. **60**. 236—37; Kalkutta.) BODLÄNDER.

**T. H. Easterfield**, *Eine handliche Wanne für Hofmann's Dampfdichte-Apparat.* Durch den Boden des Holzgefäfses (Fig. 7) gehen zwei mit Kautschuk eingedichtete Röhren *a* u. *b* (Fig. 6 u. 7). Die eine *a* liegt aufserhalb des Dampfmantels und dient dazu, das überlaufende Quecksilber rein und trocken in eine darunter stehende Flasche zu sammeln, die zweite Röhre *b* geht in den Dampfmantel und leitet den Wasserdampf in dieselbe hinein und das verdichtete W. ab. Die Wanne ist leicht und billig herzustellen, verbraucht wenig Quecksilber, gestattet, das überlaufende Quecksilber vollständig und rein zu sammeln, und bewirkt, dafs der untere Spiegel des Quecksilbers nahezu konstant ist. (ChN. **60**. 250—51.) BODLÄNDER.

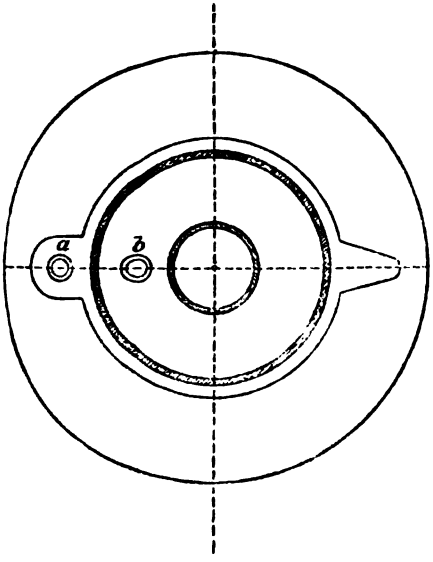



Fig. 7.

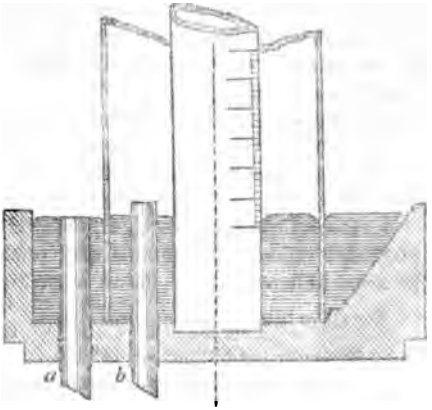



Fig. 6.

## Organische Chemie.

**W. Vernadsky**, *Ein Beitrag zur Kenntnis des hexagonalen Krystallsystems.* Den Ausgangspunkt für die Untersuchungen, welche sich in einer Kritik der „vicinalen Flächen" und der Erklärung derselben durch die verschiedenen Autoren zuspitzt, bilden die Messungen an 14 Krystallen des *Trimesinsäuretriäthylesters*, welche früher als spitze hexagonale Pyramiden (a : c = 1 : 1,7820) gegolten hatten. Sorgfältige Untersuchungen ergaben, dafs an den Krystallen nur die beiden Basisflächen parallel liegen, und dafs es sich bei den übrigen Begrenzungselementen um zwei Trapezoëder handelt, das eine einer hexagonalen Pyramide vicinal, das andere dem hexagonalen Prisma nahestehend und in der Richtung der Hauptaxe hemimorph entwickelt. Es würde dies der erste Fall des Nachweises einer trapezoëdrischen Hemiëdrie hexagonaler Formen sein. (ZKr. **15**. 473—86. 4/6. 89. München. [Petersburg.].) NIES.

**W. Muthmann**, *Kryslallographische Notizen.* 1. *Lutidon* (*Dimethylpyridon*), $C_7H_9NO + H_2O$; monoklin, a : b : c = 1,1372 : 1 : 2,6150; ac = 85° 12'.

2. *Vulpinsäure* (*Methylpulvinsäure*), $CH_3C_{18}H_{11}O_5$ (vgl. **89**. I. 780 u. RAMSAY (auf folgd. Seite). Monoklin; a : b : c = 3,3901 : 1 : 2,0063; ac = 77° 9′.

3. *α-Cinchendibromid*, $C_{19}H_{20}Br_2N_2$; F. 113°; monoklin; a : b : c = 0,95699 : 1 : 0,86851; ac = 65° 52′; durch ausgezeichnete Hemimorphie in der Richtung der Symmetrieaxe u. durch Vorwalten von 100 entstehen dreieckige Krystalle.

4. *β-Cinchendibromid*, isomer mit dem vorigen; F. 133—134°; rhombisch, und zwar sphenoidisch-hemiëdrisch; a : b : c = 0,55524 : 1 : 1,2017.

5. *Hydrobromcinchen*, $C_{19}H_{21}BrN_2$; F. 105—116°; monoklin; a : b : c = 0,85412 : 1 : 1,82796; ac = 63° 7′. Aufmerksam gemacht wird auf die nahe morphologische Verwandtschaft dieses Körpers mit α-Cinchendibromid, während sonst gewöhnlich die Substitution von 1 H für 1 Br die Krystallform bedeutend ändert.

6. *Nitranilsaures Natrium*, $C_6(NO_2)_2O_2(ONa)_2$; monoklin; a : b : c = 0,94593 : 1 : 0,98460; ac = 87° 53′. Da nur die beiden Hemipyramiden entwickelt sind, so entstehen vom tesseralen Oktaëder nur schwer unterscheidbare Gestalten, wie auch aus dem dem tesseralen System nahekommenden Axenverhältnisse ersichtlich ist. Vom entsprechenden Kaliumsalz kam nur unvollkommenes, zur näheren Untersuchung ungeeignetes Material zur Vorlage, so daſs nur der monokline Charakter der Tafeln u. Nadeln konstatiert werden konnte. Beim Vers., gröſsere Krystalle zu züchten, schieden sich zweierlei so verschiedene Substanzen aus, daſs man auf Dimorphie der Substanz zu schlieſsen geneigt ist.

7. *Quecksilberdiazoessigäther*, $(N_2CCO_2C_2H_5)_2Hg$; rhombisch; a : b : c = 0,45458 : 1 : 0,725 755.

8. *p-Xylochinon*, $C_6H_2O_2(CH_3)_2$; F. 123°; triklin; a : b : c = 0,86264 : 1 : 0,53818; bc = 71° 41′; ac = 93° 12′; ab = 89° 24′.

9. *Benzoylacetonamin*, $C_{10}H_{10}O{=}NH$; F. 143°; rhombisch; a : b : c = 0,99277 : 1 : 0,88200. Die Kombinationen sind solchen des quadratischen Systems sehr ähnlich, wie denn frühere Autoren dieses auch für den Körper angegeben haben.

10. *Chlorfumarsaures Ammonium*, $\begin{matrix} H{-}C{-}CO_2NH_4 \\ \| \\ Cl{-}C{-}CO_2NH_4 \end{matrix}$; F. 143°; monoklin; a : b : c = 1,3892 : 1 : 1,0059: ac = 71° 12′.

11. *o-Xylylenbromid* (*ω₂-Dibrom-o-xylol*), $C_6H_4(CH_2Br)_2$; F. 93° (nach COLSON 94,9°). In Übereinstimmung mit HAUSHOFER (der den Körper *Orthoxyloldibromid* nannte) fand der Vf. ein rhombisches System, während COLSON (unter der Bezeichnung *Orthotolylenbromid*) das Präparat für monoklin hielt. Aus HAUSHOFER's und seinen eigenen Messungen berechnet der Vf. a : b : c = 0,85913 : 1 : 0,50215. — Das *o-Xylylenchlorid* (nach COLSON mit dem Bromid isomorph) ist nach dem Vf. ebenfalls rhombisch, während er das *m-Xylylenbromid* (nach COLSON rhombisch) mit HAUSHOFER für monoklin hält.

12. *p-Xylylenbromid*, $C_6H_4(CH_2Br)_2$; F. 143,5°; monoklin; a : b : c = 2,3262 : 1 : 1,8851; ac = 81° 4′. Das entsprechende Chlorid ist nach FRIEDEL's Best. isomorph.

13. *p-Xylol = 1,4 Dimethylbenzol*, $C_6H_4(CH_3)_2$; F. 15° (die untersuchten Krystalle durch Erstarren in der Winterkälte erhalten); monoklin; a : b : c = 2,32 : 1 : 2,344; ac = 69° 53′.

14. *Cinchoninsäure*, $C_9H_6N.CO_2H$. Es wird konstatiert, daſs sowohl von der wasserfreien, als von der wasserhaltigen Säure zwei Modifikationen bekannt sind. DITSCHEINER (von CLAUS, KICKELHAYN u. STUHLMANN bestätigt) fand für den Körper + $2H_2O$ monokline Formen, der Vf. für eine trikline Modifikation die Elemente a : b : c = 0,74653 : 1 : 0,81736; bc = 81° 37′; ac = 102° 20′; ab = 86° 37′. Die wasserfreie Säure ergab dem Vf. Folgendes: monoklin; a : b : c = 0,548 : 1 : ?; ac = 87° 55′. Auf 180—200° erhitzt, werden die Krystalle, wie als sehr wahrscheinlich bezeichnet wird, ohne Vers. plötzlich trübe, doch war es nicht möglich, diese Modifikation der wasserfreien Säure näher zu untersuchen.

15. *Rechts- und Linkscampheroxim*, $C_{10}H_{16}NOH$; F. (nach BECKMANN) für beide 115°. Die Drehungsrichtung ist (nach BECKMANN) für:

| | |
|---|---|
| Rechtscampher | + 44,29 |
| Rechtscampheroxim | — 41,48 |
| Linkscampher | — 44,29 |
| Linkscampheroxim | + 41,48 |

Beide Campheroxime sind monoklin hemimorph u. stehen zu einander im Verhältnisse der Enantiomorphie. Die Elemente sind a : b : c = 1,0252 : 1 : 0,6073; ac = 80° 18′. (ZKr. **15**. 387—404. 12/4. 89. München.) NIES.

**W. Ramsay**, *Krystallographische Mitteilungen über Pulvinsäure und Vulpinsäure. Mit 4 Holzschnitten.* Zweck der Arbeit ist, die Widersprüche, welche in den die Pulvinsäure betreffenden Untersuchungen SPIEGEL's (**83**. 537), LINCK's (**89**. I. 780) und MUTHMANN's (siehe vorige Seite) bestehen, durch wiederholte Messungen zu lösen, wozu die sämtlichen Originalexemplare zur Verfügung standen. Bestätigt wurden SPIEGEL's u. MUTHMANN's Angaben hinsichtlich des monoklinen Charakters der *Vulpinsäure (Pulvinsäuremonomethylester)*, dagegen nachgewiesen, daſs in SPIEGEL's Originalpräparat neben der bei 148° schm. monoklinen Vulpinsäure auch ein rhombischer, chemisch nicht näher bestimmbarer Körper mit den Elementen a : b : c = 0,8836 : 1 : 2,2054 enthalten ist. Die von FLÜCKIGER dargestellte, von LINCK untersuchte Substanz ist keine Vulpinsäure, sondern *Pulvinsäure mit 1 Mol. Äthylalkohol*, aus welcher sich von Krystallalkohol freie, bei 214° schm. Pulvinsäure durch Erhitzen gewinnen läſst. RAMSAY stellte auch die dieser Substanz entsprechende Verb. von *Pulvinsäure mit 1 Mol. Methylalkohol* dar u. fand, daſs ihre krystallographischen Elemente, obgleich sie im monoklinen System krystallisiert, doch denen des von LINCK untersuchten Körpers nahe stehen, wie folgender Vergleich zeigt, für welchen die LINCK'sche Stellung seines Präparats so verändert wurde, daſs 0P als $\infty\breve{P}\infty$ genommen u. die Axen b u. c vertauscht wurden.

$C_{18}H_{12}O_5 + C_2H_6O$ rhombisch a : b : c = 0,4402 : 1 : 0,5823;

$C_{18}H_{12}O_5 + CH_4O$ monoklin a : b : c = 0,4675 : 1 : 0,6064: ac = 86° 7,5′.

Von alkoholfreier *Pulvinsäure* konnten nur sehr kleine, mikroskopisch untersuchbare Krystalle erhalten werden; sie gehören wahrscheinlich dem triklinen Systeme an. (ZKr. **15**. 404—8. 12/4. 89. München.) NIES.

**C. C. Stuhlmann**, *Krystallographische Mitteilungen über Derivate der Bromchinoline.* Mit 13 Holzschnitten.

1. *Anabromchinolinjodmethylat*, $C_9H_6BrN.CH_3J$: F. 240°; rhombisch-hemiëdrisch; a : b : c = 0,985 : 1 : 0,3191.

2. *γ-Bromchinolinjodmethylat*, $C_9H_6BrN.CH_3J$: Bei 180—200° flüchtig, ohne zu schmelzen, rhombisch-hemiëdrisch(?); a : b : c = 0,539 : 1 : 0,4257.

3. *(Ortho?)Nitrometabromchinolin*, $C_9H_5NO_2BrN$: F. 192°; monoklin; a : b : c = 0,7476 : 1 : 0,5757; ac = 95°38′.

4. *y-Nitro-γ-Bromchinolin*, $C_9H_5NO_2BrN$: F. 124°; rhombisch; a : b : c = 0,7279 : 1 : 0,1432.

5. *x-Nitro-γ-Bromchinolinjodmethylat*, $C_9H_5NO_2BrN.CH_3J$: F. 205—210°; rhombisch; a : b : c = 0,2095 : 1 : ?. Eine zweite, neben dieser tafelförmigen sich bildende nadelförmige Modifikation lieſs sich krystallographisch nicht näher bestimmen.

6. *x-Nitro-γ-Bromchinolinjodäthylat*, $C_9H_5NO_2BrN.C_2H_5J$: F. 195°; rhombisch (?); a : b : c = 0,2364 : 1 : 0,1717. Diese Krystalle von blätterigem Typus wurden bei schneller Krystallisation erhalten; bei sehr langsamer resultierten neben einander zwei wegen Unvollkommenheit der Flächen nicht näher untersuchbare Modifikationen, eine nadelförmige (F. 195°) und eine kurzprismatische (F. 115°).

7. *x-Nitro-γ-Bromchinolinmethylat + Methylalkohol*, $C_9H_4NO_2BrNCH_3.CH_3OH$: F. 75—80°; monoklin; a : b : c = 2,1825 : 1 : 1,9872; ac = 105°54′.

8. *x-Nitro-γ-Bromchinolinmethylat + Äthylalkohol*, $C_9H_4NO_2BrNCH_3.C_2H_5OH$: F. 110°; monoklin; a : b : c = 1,0964 : 1 : 1,1412; ac = 105°14′.

9. *x-Nitro-γ-Bromchinolinmethylat + Propylalkohol*, $C_9H_4NO_2BrNCH_3.C_3H_7OH$: F. 80—81°; monoklin; a : b : c = 1,1403 : 1 : 0,8493; ac = 120°13′.

10. *x-Nitro-γ-Bromchinolinmethylat + Isopropylalkohol*, $C_9H_4NO_2BrNCH_3.C_3H_7OH$: F. 95°; triklin; a : b : c = 0,436 : 1 : 1,126; bc = 66°43′; ac = 106°22′; ab = 90°22′.

11. *x-Nitro-γ-Bromchinolinmethylat + Isobutylalkohol*, $C_9H_4NO_2Br.NCH_3.C_4H_9OH$: F. 75°; monoklin; a : b : c = 2,5108 : 1 : 4,4251; ac = 99°47′.

12. *x-Nitro-γ-Bromchinolinmethylat + (aktivem) Isoamylalkohol*, $C_9H_4NO_2BrNCH_3.C_5H_{11}OH$: F. 65°; rhombisch; a : b : c = 0,7893 : 1 : 0,8376.

13. *x-Nitro-γ-Bromchinolinmethylat + Benzylalkohol*, $C_9H_4NO_2BrNCH_3.C_6H_5CH_2OH$: F. 113°; monoklin; a : b : c = 0,8739 : 1 : 1,1932; ac = 108°2′.

14. *Salzsaures x-γ-Dibromchinolin*, $C_9H_5Br_2NHCl$: F. 180—185°; rhombisch; a : b : c = 0,7874 : 1 : 1,1059. (ZKr. **15**. 487—99. 4./6. 89. Hannover.) NIES.

**K. Lippitsch**, *Krystallographische Untersuchung einiger organischer Substanzen*, Mit 7 Holzschnitten.

1. *Acetylcincholaipon* (SKRAUP, **88**. 1270 u. 1485: *Cincholeupon*; **89**. I. 587: *Cincholoipon* genannt), $C_9H_{15}NO_2(C_2H_2O)$: F. 121°; rhombisch; a : b : c = 0,7513 : 1 : 0,6180.

2. *Cincholaiponchlorhydrat*, $C_9H_{17}NO_2HCl$: F. 198—200°; rhombisch; a : b : c = 0,9741 : 1 : 0,9046.

3. *Nitrosocincholaiponsäure*, $C_8H_{12}N_2O_5$: F. 161—163°; rhombisch; a : b : c = 0,3993 : 1 : 0,4557.

4. *Cincholaiponsäurechlorhydrat*, $C_8H_{13}NO_4HCl$: F. 192—194°; rhombisch; a : b : c = 0,729 : 1 : 0,810.

5. *Cincholaiponsäure*, $C_8H_{15}NO_5$: F. 125—127°; monoklin; a : b : c = 0,9067 : 1 : 0,7472; ac = 70°26′.

6. *Äthylmethylammoniumplatinchlorid*, $[(C_2H_5)(CH_3)H_2N]_2PtCl_6$: F. 209°; rhombisch; die krystallographischen Elemente zeigten sich etwas verschieden, je nachdem das Präparat als Spaltungsprod. aus Morphium (A) oder durch Synthese aus Äthylamin und Methyljodid (B) gewonnen wurde; a : b : c bei A = 0,493 : 1 : 0,613; bei B = 0,514 : 1 : 0,612.

7. *Propylammoniumplatinchlorid*, $[(C_3H_7)H_3N]_2PtCl_6$: die Messungen ergaben mit den früher von HIORTDAHL gewonnenen Resultate grofse Übereinstimmung. (ZKr. **15**. 500—4. [4/6. 89.] Graz. Mineralog. Inst. d. Univ.) NIES.

**Vl. Andrejew**, *Über Bromisokrotyl*. Auf M. D. LWOW's Vorschlag mit dem Studium der Konstitution einiger isomerer $C_4H_7Br$ beschäftigt, fand Vf., dafs Isobutylenbromid beim Erhitzen mit überschüssigem trockenen KOH auf 135—145° mit Rückflufskühler dasselbe Prod., nämlich *Isokrotylbromid* (K. 91—93°) liefert, welches gewöhnlich mit alkoholischer Lauge dargestellt wird. Die Ausbeute ist befriedigend. Das so erhaltene Bromid, bei —20° mit trockenem HBr gesättigt, verbindet sich mit letzterem bei gewöhnlicher Temperatur, wobei wieder Isobutylenbromid (sd. 149—152°) erhalten wird. Hieran knüpft Vf. praktische Winke für die zweckmäfsige Darst. beider Verbb. (Ž. **21**. I. 349—50. 4(16)/5. 89.) JANEČEK.

**Iv. Kondakow**, *Notiz über die Chlorierung und Bromierung der Äthylenkohlenwasserstoffe*. Anläfslich obiger Mitteilung von Vl. ANDREJEW erklärt Vf., dafs er beim Chlorieren verschiedener Amylene unzweideutig die Bildung von $C_5H_{10}Cl$ und ungesättigter alkoholischer Monochloride mit gröfster Wahrscheinlichkeit die Bildung von aldehydischen und ketonischen Monochloriden (=CHCl, —CCl=) gezeigt hat. Zur Ermittelung der Konstitution von $C_5H_{10}Cl_2$ wurde deren Umwandlung in Glykole studiert. Die geringen Ausbeuten an Glykolen rühren z. Tl. daher, dafs die verwen-

deten $C_5H_{10}Cl_2$ ungeändert bleiben und z. Tl. in verschiedene ungesättigte Monochloride zerfallen (**89**. I. 838). Von anderen Rkk. der $C_5H_{10}Cl_2$ wurde deren Zerfall in ungesättigte Monochloride mit dem Haloide an der doppelten Bindung bei Behandlung mit alkoh. Kalilauge erwähnt und zur Ermittelung der Konstitution der letzteren u. a. die Rückverwandlung in ihre Generatoren mittels rauchender Salzsäure bei 100° untersucht. So wurde $CH_2{=}C(CH_3).CHCl.CH_3$ in Trimethyläthylen (K. 133—134°) verwandelt. Aus letzterem wurde durch Entziehung von HCl das $CH_3.CCl{=}C(CH_3)_2$ erhalten u. s. w. Es schließen sich daran des Vf.'s Unterss. über die Bromierung derselben Äthylenkohlenwasserstoffe bei verschiedenen Bedingungen. In Fortsetzung dieser Arbeiten überzeugte sich Vf., daß bei —20° bis —10° fast ausschließlich $C_5H_{10}Br_2$ entstehen. Beim Zersetzen von Amylenbromiden mit alkoh. Lauge vermochte er oft, z. B. am Trimethyläthylenbromid, nachzuweisen, daß dasselbe vornehmlich zu $C_5H_9Br$ (K. 115—125°) und $C_5H_8$ zerfällt. In die Unters. haben sich Vf. u. J. V. Turecky geteilt. (Ž. **21**. I. 474—76. Juni 89.) Janeček.

**M. Lwow**, *Bemerkung.* Anknüpfend an vorstehende Erklärung Kondakow's, macht Vf. geltend, daß sein Laboratorium ein Anrecht habe, die in dessen Mauern begonnenen und seit Jahren fortgeführten Unterss., an denen sich dortselbst seinerzeit auch Kondakow beteiligte, auch weiterhin zu pflegen. (Ž. **21**. I. 477. St. Petersb. Septbr. 89.) Janeček.

**V. Dubinevič**, *Über einen fünfatomigen Alkohol und ein ungesättigtes Glycerin aus Diallylcarbinol.* Diallylcarbinol (K. = 148—152°) wurde mit 1%iger $KMnO_4$-Lsg. oxydiert, der Lsg. die berechnete Menge $MnSO_4$ zugefügt, die flüchtigen neutralen Prodd. mit Wasserdampf abdestilliert, der Rückstand durch Filtration von $MnO_2$ befreit u. bei 40—50° zur Trockene gebracht. Die flüchtigen Prodd. wurden wochenlang mit $Ag_2O$ stehen gelassen, sodann abdestilliert, wobei unverändertes Diallylcarbinol überging. Die Lsg. der Silbersalze wurde im Vakuum über $H_2SO_4$ konz., da aber Schwärzung eintrat, wurden die Silbersalze in Natriumsalze verwandelt, ohne aber analysierbare Mengen zu liefern. Der trockene Rückstand wurde mit siedendem 96% A. ausgesüßt, der A. abdestilliert, der Rückstand mit Ä.-A. ausgezogen, wieder abdestilliert und endlich mit Ä. eine fast farblose, dicke, außerordentlich bittere, in W., A. u. Ä. l. (in letzterem schwierig) Fl. erhalten, die ohne Zers. bei 203—204° überging und als das ungesättigte Glycerin, $C_7H_{11}(OH)_3$, erkannt wurde. Dargestellt wurde daraus das Bromid $C_7H_{14}O_2Br_2$ ($D^{17.5}_0$.=1,0923), das Acetat $C_7H_{11}O_3(CH_3CO)_3$ (K. 193° bei 45 mm, $D^{19}_0$.=1.0862). — Der Rückstand wurde nach der Behandlung mit Ä. in W. gel., mit $H_2SO_4$ stark ausgesäuert und mit Ä. ausgeschüttelt, die so erhaltenen Säuren in Pb-Salze verwandelt und die Lsg. mit A. gefällt. In der alkoh. Lsg. fanden sich nur Spuren von Ameisensäure vor, u. auch der Nd. bestand lediglich aus ameisensaurem Blei. Die von Säuren durch Ausschütteln mit Ä. befreite Lsg. lieferte nach entsprechender Behandlung einen fünfatomigen A. $C_7H_{11}(OH)_5$ als dicke, in trockenem Zustande zähe M. von angenehm süßen Geschmack, in w. Lsg. von Glykose nicht unterscheidbar. Der A. ist l. in W. u. A., unl. in Ä. Dargestellt wurde sein Acetat $C_7H_{11}O_5(CH_3CO)_5$ als fast farblose dicke, in W. unl., in A. u. Ä. ll. Fl. (Ž. **21**. I. 467—74. Chem. Lab. d. Land- u. Forstwirtsch. Inst. Neu-Alex.) Janeček.

**S. Levy**, *Über die Einwirkung von Ammoniak und Äthylendiamin auf Tetrachlordiacetyl.* Nach erneuerten Verss. ist das durch Einw. von Ammoniak auf Tetrachlordiacetyl entstehende Amid nicht Trichloramidodiacetyl, $CHCl_2.CO.CO.CHClNH_2$ (**89**. II. 498), sondern identisch mit dem durch Einw. von Ammoniak auf symmetrisches Tetrachloraceton erhaltenen Amid der Trichlorpropylenoxycarbonsäure,

$CHCl\overset{O}{\diagdown\!\!\diagup}C(CONH_2)(CHCl_2)$ (F. 127°) (**89**. II. 441), so daß also wahrscheinlich bei

der Bildung desselben Körpers aus dem gechlorten Diacetyl eine Umlagerung eintritt. Das Tetrachlordiacetyl geht durch Ammoniak zunächst in das Amid der Tetrachloroxyisobuttersäure über:

$$\begin{matrix}CHCl_2—CO\\ CHCl_2—CO\end{matrix} + NH_3 = \begin{matrix}CHCl_2\\ CHCl_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}OH\\ CONH_2\end{matrix},$$

welches dann unter Abspaltung von Salzsäure in das Amid der Trichlorpropylenoxycarbonsäure verwandelt wird. Ähnliche Umlagerungen wurden beim Benzil und Phenanthrenchinon beobachtet. Demnach wird wohl auch das ebenfalls farblose Reaktionsprod. aus Tetrachlordiacetyl und Äthylendiamin kein Diacetylderivat sein, sondern folgende Konstitution besitzen:

$$O<\begin{matrix}CHCl\\ C—CO.NH—CH_2—CH_2—NH.CO—C\\ CHCl_2\end{matrix}>\begin{matrix}ClHC\\ \\ Cl_2HC\end{matrix}>O.$$

(A. **254**. 374—76. 31/10. [Okt. 89.] Genf. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

**York Schwartz** und **G. Lösekann**, *Zur Kenntnis der Oxymethylsulfosäure des Handels.* Bei Unters. der wss. Oxymethylsulfosäure, welche von der chemischen Fabrik SEELZE bei Hannover in den Handel gebracht wird, fanden Vff., daſs dieselbe nicht die Säure $CH_2OH.SO_2.OH$, sondern eine Säure der Zus. $CH_2(OCH_2.SO_2OH)_2$ enthält. Bei der Einw. basischer Körper und der Metalle auf die Säure wird Formaldehyd abgespalten, und es entstehen Oxymethylsulfonate, $MO.SO_2.CH_2OH$. Die käufliche Säure ist demnach eine wss. *Anhydroformaldehyddioxymethylsulfosäure.* (ChZ. **13**. 1533. 20/11. 89.) SACHSSE.

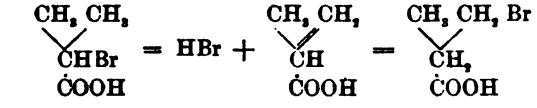
**Alexander Saytzeff**, *Antwort auf die Entgegnung von K. Hazura.* Gegen die Angabe von HAZURA (**89**. II. 490), daſs er seine Arbeit über die Oxydation der Hanfölsäure schon eher veröffentlicht habe als der Vf., dessen Abhandlung erst am 11. März 1887 erschienen sei, hebt Vf. hervor, daſs in Wirklichkeit seine Arbeit vom 6. Juni 1885 datiert war und im Jahre 1885 abgedruckt wurde. Es ist aber wohl möglich, daſs HAZURA des Vf.'s Arbeit kannte, zumal ersterer in seiner mit BAUER 1886 veröffentlichten Abhandlung des Vf.'s Unterssuchungen zitiert (Jpr. **40**. 419—21. Kasan.) BODLÄNDER.

**Karl Peters**, *Zur Richtigstellung.* Die Angabe von HAZURA (**89**. II. 490), daſs er nachgewiesen habe, daſs der Kohlenstoffkern in den trocknenden Ölsäuren nicht $C_{16}$, sondern $C_{18}$ sei, ist falsch; denn Vf. hat schon am 14. Juli 1886 dargethan, daſs in der Leinölsäure der Kohlenstoffkern $C_{18}$ vorhanden sei, und HAZURA hat erst am 4. November 1886 den Kohlenstoffkern $C_{18}$ für die trocknenden Ölsäuren angenommen. Die Angabe von HAZURA, daſs die allen trocknenden Ölen gemeinsame Leinölsäure als ein Gemisch zweier Säuren, der Linol- und Linolinsäure anzusehen sei, bestreitet Vf.; das Ausgangsprodukt HAZURA's, die Hanfölsäure, ist nach dessen Analysen nicht als rein aufzufassen. Vf. wird demnächst weitere Beiträge zur Kenntnis der Leinölsäure liefern. (Jpr. **40**. 422—24; Brünn. Lab. d. techn. Hochsch.) BODL.

**Edv. Hjelt**, *Über Allyläthylbernsteinsäuren.* Durch Erhitzen der Allylbutenyltricarbonsäure wurden zwei isomere *Allyläthylbernsteinsäuren* gewonnen. Die eine hat F. 155—156°, rhombische Blättchen, wl. in W. (1 : 110), die andere, F. 110—115°, weniger symmetrische Blättchen, l Tl. l. in 37 Tln. h. W. (B. **22**. 2906. 25/11. [2/11.] 89. Helsingfors. Univ.-Lab.) WAGNER.

**Karl Auwers** und **Victor Meyer**, *Notiz über Dicarbonsäuren von der Formel $C_8H_{14}O_4$.* Die nicht flüchtige *„Tetramethylbernsteinsäure"* aus $\alpha$-Bromisobuttersäure u. Silber ist wahrscheinlich *s-$\alpha$-$\alpha$-Dimethyladipinsäure.* Aus einem Teile der $\alpha$-Bromiso-

buttersäure entsteht HBr und Metakrylsäure; aus letzterer und HBr β-Bromisobuttersäure:



Aus α-Bromisobuttersäure entsteht normal die Dimethyladipinsäure. (B. **22**. 3005. 25/11. [15/11.] 89. Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

**D. Gernez**, *Anwendung der Messungen des Rotationsvermögens auf die Untersuchung der Verbindungen, welche durch Einwirkung von Äpfelsäure auf Natriummolybdat entstehen.* Dieselbe Unters. wie früher (**89**. II. 402) mit dem Ammoniummolybdat hat Vf. nun mit dem Natriummolybdat angestellt. Zu einer konstanten Menge von Äpfelsäure, 1,1666 g, wurden wechselnde Mengen des Molybdats gesetzt und die Drehungen beobachtet. Liegt die Menge des zugesetzten Molybdats zwischen 0 und 1 Äq., so vermehren sich die Drehungen für gleiche Gewichte des Salzes um gleiche Beträge. Der Wert der Drehung erreicht ein Maximum, wenn die Mengen des Salzes und der Äpfelsäure äquivalent sind. Es bildet sich also eine Verb., welche aus gleichen Äquivalenten Äpfelsäure und Natriummolybdat besteht. Die Maximaldrehung, welche erreicht wird, wenn in der Fl. auf 1 Äq. Äpfelsäure 1 Äq. Na-Molybdat kommen, ist mehr als 45 mal so grofs als die Drehung, welche die Äpfelsäure allein giebt (−9° 4′ gegen 0°12′). Erhöht man das Gewicht des Na-Molybdats über 1 Äq., so vermindert sich die Drehung nach und nach, geht von links nach rechts über und erreicht ein zweites Maximum, wenn auf 1 Aq. Säure 2 Äq. des Salzes kommen. Die Drehung beträgt dann + 14° 1′ und ist also 70 mal gröfser als die Drehung, welche der in der Verb. enthaltenen Äpfelsäure entspricht. Für noch gröfsere Salzmengen als 1 Äq. sinkt die Drehung abermals und geht wieder nach links, wo sie ein drittes Maximum erreicht, wenn auf 1 Äq. Säure 3,5 Äq. des Salzes zugesetzt werden. Man mufs also die Entstehung einer dritten Verb. annehmen, welche aus 2 Äq. Säure und 7 Äq. Natriummolybdat besteht. Die Drehung derselben, −1° 33′ ist ungefähr 8 mal die der in Lsg. befindlichen Säure allein, bei abermaliger Vermehrung des Salzes geht die Rotation nochmals von links nach rechts über, u. der Gang der Veränderung deutet auf die Existenz einer Verb. von mindestens 8 Äq. Molybdat mit 1 Äq. Äpfelsäure. Über dieses Verhältnis hinaus liefs sich der Zusatz des Molybdats nicht steigern, da die Grenze der Löslichkeit des Salzes erreicht war. Die Drehung für 8 Äq. ist + 10° 15′, mehr als 50 mal so grofs als die der Äpfelsäure allein. (Cr. **109**. 769—71. [18/11.* 89.].) SACHSSE.

**William Orren Emery**, *Beiträge zur Kenntnis der Tricarballylsäure.* Aconitsäure (30 g) wurde in 100 g W. gel. und allmählich bis zur alkal. Rk. mit 2%igem Na-Amalgam und dann noch auf einmal mit 150 g Amalgam versetzt. Während dreitägigen Erhitzens auf dem Wasserbade wird noch 150 g Amalgam in kleinen Mengen zugegeben, dann vom Hg getrennt, mit HCl verdunstet und mit Ä. die *Tricarballylsäure* ausgezogen. Ihr Chlorid, Anilid und Methylester wurden nach bekannten Methoden gewonnen.

*Tricarballylchlorid*, $C_6H_5Cl_3O_3$, $K_{14}$. 140°, dickes Öl; *Tricarballylanilid*, $C_3H_5(CONHC_6H_5)_3$, Nädelchen aus sd. Nitrobenzol, F. 252°; *Tricarballylsäuretrimethylester*, $C_3H_5(COOCH_3)_3$, fl., $K_{12}$. 150°, $D^{20}_4$. 1,18221; *Tricarballylamid*, $C_3H_5(CONH_2)_3$, aus dem Ester, Prismen, F. u. Zers. 205—207°, ll. in W., kl. in A., Ae., Chlf. (B. **22**. 2920—24. 25/11. [9/11.] 89. Bonn. Univ.-Lab.). WAGNER.

**Wilhelm Wislicenus**, *Über die Einwirkung von Brom auf den Oxalessigester.* Versetzt man Oxalessigester in indifferenter Lsg. in der Kälte mit 2 Mol. Brom, so entsteht *Dibromoxalessigester*, $C_8H_{10}O_5Br_2$, der bei Destillation im Vakuum, nachdem

das Brom übergegangen ist, als fast farblose ölige Fl. destilliert $K_{20}^{0}$ 165—168°, unl. in W., giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Bei Behandlung mit Natronlauge wird die Bindung zwischen der Keton- und der $CBr_2$-Gruppe gelöst, und es entsteht Natriumoxalat; durch $NH_3$ findet die Spaltung an der nämlichen Stelle statt, und es entsteht Oxamid und Dibromacetamid, F. 155—156°, nach der Gleichung: $CO_2C_2H_5.CO.CBr_2.CO_2C_2H_5 + 3NH_3 = NH_2CO.CONH_2 + CHBr_2.CO.NH_2 + 2C_2H_6O$. Bei Einw. von Phenylhydrazin entsteht *Oxalsäurediphenylhydrazid*, $C_6H_5.N_2H_2.CO.CO.N_2H_2.C_6H_5$, F. 270—273°.

Schwieriger als der Dibromoxalsäureester entsteht das *Monobromderivat*. Man muſs einen vollkommen reinen Oxalsäureester anwenden und genau die berechnete Menge trockenen Broms zusetzen. Das durch fraktionierte Destillation gereinigte Prod. hat $K_{8-12}$. 144—147°; die alkoh. Lsg. des Esters färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid intensiv rot. Eine Ersetzung des Broms durch die Hydroxylgruppe gelang nicht; es entsteht allerdings vorübergehend ein in W. l., FEHLING'sche Lsg. reduzierender Körper, wenn man einige Tropfen des Esters mit der doppelten Menge W. und der gleichen Menge 30%iger Natronlauge versetzt. Auf Zufügung von mehr Natronlauge tritt aber vollkommene Zersetzung ein, und das Reduktionsvermögen verschwindet. Mit $NH_3$ bildet der Monobromoxalsäureester Oxamid, während sich Monobromacetamid, wenn es daneben entsteht, wahrscheinlich schnell zers. (B. **22**. 2912—15. Würzburg.) BODLÄNDER.

**Sergius Reformatzky**, *Synthese einiger Glycerine mittels unterchloriger Säure*. Des Vf.s Methode besteht in der Anwendung der CARIUS'schen Rk., wonach ungesättigte Verbb. unterchlorige Säure aufnehmen; die gewonnenen Chlorhydrine gehen bei Behandlung mit Kalilauge in Oxyde über, die sich mit W. zu Glykolen verbinden. Allyldimethylcarbinol wurde mit einer was., durch Durchleiten von $CO_2$ von Chlor befreiten Lsg. von HClO versetzt, es wurde Kalihydrat zugefügt, das Gemisch wurde vorsichtig bis auf $^1/_3$ seines Volums abdestilliert, der Rückstand mit $H_2SO_4$ neutralisiert, möglichst bis zur Trockene eingedampft und mit 95%igem A. extrahiert. Es wurden 80 % der theoretischen Ausbeute an dem Glycerin, $C_6H_{14}O_3$, erhalten; $K_{60-65}$. 198°, farblose, dicke Fl., in W. und A. l., in Ä. wl., von süſslichem Geschmack. Durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid, 10stündiges Erhitzen auf 100° und langes Aufbewahren im Vakuum über $H_2SO_4$ wurde das Triacetin des Glycerins rein erhalten. Bei Oxydation des Glycerins mit $HNO_3$ entsteht eine dreiatomig-einbasische Säure der Formel $C_6H_{12}O_4$, bei Oxydation mit Kaliumpermanganat eine Oxyvaleriansäure, $C_5H_4O_3$. Das Glycerin hat demnach wahrscheinlich die Formel $C(CH_3)_2OH.CH_2CH(OH).CH_2(OH)$.

Bei analoger Behandlung des Allyldiacetylcarbinols wurde ein nur schwierig zu reinigendes Glycerin der Zus. $C_8H_{15}(OH)_3$ von $K_{55-60}$. 204—207° erhalten, der eine farblose, dicke Fl. von sehr bitterem Geschmack darstellt, die in W., A. und Ä. l. ist. Der Glycerin giebt mit Essigsäureanhydrid ein Triacetin, $C_8H_{15}O_3(CH_3CO)_3$, und ist als ein primär-sekundär-tertiäres Glycerin der Konstitution $C(C_2H_5)_2OH.CH_2.CH(OH).CH_2(OH)$ aufzufassen.

Aus Allylmethylpropylcarbinol entsteht zunächst das Chlorhydrin, $C_8H_{15}(OH)_2Cl$, und daraus das Glycerin $C_8H_{15}(OH)_3$; $K_{60}$. 210°, farblose, in W. und A. l., in Ä. wl. Fl. Das Triacetat entstand erst bei 53stündigem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 100° in reiner Form; es ist eine in W. unl., in A. und Ä. ll., ziemlich bewegliche Fl. Das Glycerin hat die Formel $C.CH_3.C_2H_7.OH.CH_2.CH(OH).CH_2(OH)$.

Allyldipropylcarbinol wurde durch Behandlung mit HClO in das Monochlorhydrin, $C_{10}H_{21}O_2Cl$, übergeführt; aus diesem entsteht kein Glycerin, sondern ein wahrscheinlich als Oxyd auszusprechender, chlorfreier Körper, der mit Essigsäureanhydrid kein sicher bestimmbares Acetin gab.

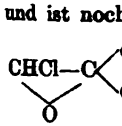
Der Vers., durch Stehenlassen des Diallylcarbinols mit $H_2SO_4$ und nachheriges Versetzen mit W. Hydratation und dadurch Bildung eines Glycerins, $C_7H_{16}O_3$, zu bewirken, lieferte das Oxyd desselben $C_7H_{14}O_2$. Ein Vers., durch Einw. von nascierendem Wasserstoff auf das Chlorhydrin, $C_7H_{11}(OH)_2Cl$, aus Diallylcarbinol das Glycerin $C_7H_{12}(OH)_3$ zu erhalten, hatte keinen Erfolg. (Jpr. **40**. 396—419. Kasan. Lab. von SAYTZEFF.) BODLÄNDER.

**Casthélaz** und **Bruère**, *Jodoformdarstellung*. Während nach dem ältesten Verfahren von SERULLAS, wobei Jodoform durch Einw. von Jod auf A. in Ggw. von Natriumcarbonat dargestellt wird, nur 5% des angewandten Jods Jodoform bilden, gelang es nach dem Verfahren von FILHOL, der einen Chlorstrom in die jodnatriumhaltigen Mutterlaugen leitete und dadurch Jod wieder gewann, 20% Jodoform zu erhalten, und nach BOUCHARDAT, der die Jodoformdarstellung mit der von Jodnatrium verband, wurden 30% Jodoform gewonnen. Nach dem SUILLIAT und RAYNAUD (**88**. 200) patentierten Verfahren wird durch Einw. von Natriumhypochlorit auf Jodalkali ein Hypojodit erhalten, und dieses setzt sich mit Aceton unter Bildung von Jodoform, freiem Alkali und Kaliumacetat quantitativ nach der Gleichung um:

$$C_3H_6O + 3KOJ = CHJ_3 + C_2H_3O_2K + 2KOH.$$

Das Verfahren wird in der Fabrik der Vff. angewendet; das aus A. umkrystallisierte Jodoform ist in A., Ä., Chlf., $CS_2$ vollständig l. und hat einen nur schwachen, ätherartigen Geruch. Bei der gewöhnlichen Darst. des Jodoforms entstehen durch Einw. des freien Jods auf A. in der Siedehitze sekundäre Prodd., welche dem Jodoform den unangenehmen Geruch erteilen. Bei der Gewinnung aus Aceton wird kein freies Jod gebildet, und die Rk. findet in der Kälte statt; daraus erklärt sich der schwächere Geruch des viel reineren Präparates. (Nouv. Revue; PZtg. **34**. 714.) BODLÄNDER.

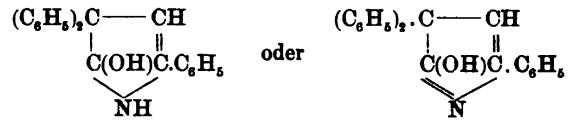
**S. Levy** u. **A. Curchod**, *Über symmetrisches Tetrachloraceton*. Hinsichtlich der meisten in dieser Abhandlung gemachten Angaben wird auf C. **89**. II. 441 verwiesen und ist noch hinzuzufügen, daſs Vff. das Amid der Trichlorpropylenoxycarbonsäure:



(F. 127°) aus dem Tetrachloroxyisobuttersäureamid mittels Sodalsg. erhielten. Die aus dem Amid gewonnene *symmetrische Tetrachloroxyisobuttersäure*, $(CHCl_2)_2.C(OH).CO_2H$ (F. 69—71°), krystallisiert aus Lg. in breiten, durchsichtigen, bald matt und undurchsichtig werdenden Nadeln. (A. **254**. 108—14. 25/9. [22/7.] 89. Genf. Chem. Univ.-Lab.) WÄCHTER.

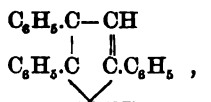
**Francis R. Japp** und **Felix Klingemann**, *Über das α-β-Dibenzoylstyrol und die Konstitution des Zinin'schen Lepidens und seiner Derivate*. Vff. haben vor einiger Zeit (**88**. 1606) aus Dibenzoylstyrol mit HJ Triphenylfurfuran erhalten; es war nicht möglich, Dibenzoylstilben in Tetraphenylfurfuran, welches Vff. für identisch mit Zinin's Lepiden halten, zu verwandeln. Inzwischen haben MAGNANINI und ANGELI ZININ's Hydroxylepiden mit KNÖVENAGEL's Bidesyl identifiziert und daraus Tetraphenylfurfuran erhalten. Hiernach erscheint *Oxylepiden* als Phenyl-α-β-Dibenzoylstyrol, und in der That zeigt eines der drei von ZININ dargestellten Oxylepidene, nämlich das „nadelförmige", F. 220°, völlig analoges Verhalten, wie das Dibenzoylstyrol. So entstehen auch aus letzterem beim Erhitzen zwei weitere isomere, deren eines für Triphenylcrotonlakton gehalten wird; das andere aber für die fumaroide Form des ursprünglichen Körpers. Bei Destillation des α-β-Dibenzoylstyrols wurde ein nicht erwartetes Resultat erhalten; dadurch veranlaſste Nachprüfung des Verhaltens des Lepidens ergab, daſs daraus bei der Destillation nicht *Isolepiden*, sondern eine um CO ärmere Verb. entsteht. Weiter wurde untersucht die Ein-

wirknng von $NH_3$ und aliphatischer Amine auf $\alpha$-$\beta$-Dibenzoylstyrol, die Rk. der Amine mit Oxylepiden soll geprüft werden. Die Einwirkungsprodd. der Amine auf Dibenzoylstyrol sind Lactame oder Lactime nach:



welche Derivate eines Ringes sind, der zwei Atome H weniger als das Pyrrolidon (Tafel **89**. II. 442) enthält; Vf. nennen ihn *Pyrrolon*.

Die früher (**88**. 371) von JAPP und HUNTLEY aus Dibenzoylstyrol und Phenylhydrazin erhaltene Verb. wird als *Anilidotriphenylpyrrol*,



aufgefaſst, neben ihm entstehen noch zwei Verbindungen. Von ihnen kann die eine das Monohydrazon des Dibenzoylstyrols sein, die zweite das Hydrazon einer durch Abspaltung einer Benzoylgruppe entstandenen Verb. Abspaltung einer Benzoylgruppe findet auch statt bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Dibenzoylstyrol, das Prod. leitet sich wahrscheinlich ebenso wie die letzterwähnte vom Phenylbenzoylacetaldehyd, $C_6H_5.CO.CH(C_6H_5).CHO$, ab. Die noch vorhandene Möglichkeit einer Ableitung von Dibenzoylmethan, $(C_6H_5CO)_2:CH_2$, ist ausgeschlossen, weil diese Derivate bekannt u. von den vorliegenden Körpern verschieden sind. (B. **22**. 2880—87. 11/11. [31/10.] 89. London. Normal school of science.) WAGNER.

**Clément W. Andrews**, *Einfluſs der Temperatur auf die spezifische Drehung des Rohrzuckers*. Seit der Arbeit von TUCHSCHMIDT (**70**. 801) nimmt man allgemein an, daſs die spezifische Drehung von Rohrzuckerlsgg. unabhängig von der Temperatur ist, obwohl DUBRUNFAUT bereits 1846 eine Verminderung derselben mit steigender Temperatur angegeben hatte. Die Verss. des Vf. haben nun diese Beobachtungen DUBUNFAUT's im allgemeinen bestätigt, obwohl der von ihm gefundene Wert dieser Verminderung etwas kleiner ist, als der von DUBRUNFAUT gefundene. Vf. bediente sich dabei eines groſsen Polariskops nach LAURENT, welches die Ablesung von Minuten gestattete. Die aus Messing bestehende doppelwandige Röhre war mit der gröſsten Sorgfalt an beiden Enden rechtwinklig abgeschnitten, ihre Länge betrug nach den genauesten Messungen bei 20° 400,577 mm, die Schluſsplatten hatten ihrer ganzen Ausdehnung nach gleiche Dicke. Wägungen, Messungen und Ablesungen wurden mit aller denkbaren Genauigkeit ausgeführt. Der angewandte Zucker war rein und zeigte bei 20° für eine Lsg. von c = 26,01 eine Drehung von 66,398°, während die Formel von LANDOLT 66,421° für diese Konzentration verlangt. Die zu den Verss. dienende Lsg. enthielt, reduziert auf den luftleeren Raum, 23,686 g Zucker in 100 g Lsg. Mit dieser Lsg. wurden nun bei 18° und bei 41° Ablesungen gemacht, deren Resultate waren:

| | | | |
|---|---|---|---|
| bei 18,2° | 69,285° | bei 41,3° | 68,429° |
| bei 18,8° | 69,153° | bei 41,8° | 68,486°. |

Berechnet man hieraus die spezifische Drehung, so erhält man $[\alpha]_D$ = 66,415° bei 18,5° und 66,174° bei 41,5°, oder eine Verminderung von 0,0106 für jeden Temperaturgrad. Um diese Resultate zu kontrollieren, wurde noch eine zweite Beobachtungsreihe mit einer Lsg. gemacht, welche in 100 g Lsg. 15,344 g Zucker enthielt. Die Ablesungen erfolgten bei 19°, 39,9° und endlich bei 20,1°. Das $[\alpha]_D$ wurde in derselben Reihenfolge gefunden:

I 66,642 II 66,405 III 66,664.

Die Werte sind bei den Analysen I und III etwas höher als 66,53°, welches für diese Konzentration nach der Formel von LANDOLT bei 20° verlangt wird. Indes überschreitet die Differenz nicht die von TOLLENS für dieselbe Lsg. zu verschiedenen Zeiten beobachtete Differenz. Wenn sie nicht durch eine Verschiedenheit in der Zus. des Zuckers bedingt ist, so kann sie vielleicht veranlaſst sein durch einen gröſseren Gehalt der Natriumflamme an weiſsem Lichte. Jedenfalls zeigt die vollkommene Übereinstimmung zwischen I und III, daſs der geringere Wert von II nicht durch eine beginnende Inversion oder andere Veränderung der Lsg. veranlaſst ist. Als Änderung der spezifischen Drehung für einen Grad ergiebt sich durch Kombination dieser Verss. 0,0122, eine Zahl, deren Übereinstimmung mit der oben erhaltenen von 0,0106 so groſs ist, daſs man aus beiden das Mittel nehmen und die Beziehung zwischen spezifischer Drehung und Temperatur durch die Formel

$$[\alpha]_D^t = [\alpha]_D^{20} - 0{,}000\,114\ (t-20)$$

ausdrücken kann. (Mac. [4.] **3**. 1366—69. November 89.) SACHSSE.

**C. Scheibler**, *Zur Geschichte der Melitriose.* Vf. hat in einer vor kurzem erschienenen Arbeit gezeigt (**89**. II. 557), daſs die Melitriose bei starker Inversion drei verschiedene Glykosen liefert, während sie bei schwacher Inversion in eine Biose und Monose zerfällt. Nachträglich sind von BERTHELOT und LOISEAU (**89**. II. 869) Arbeiten erschienen, welche auf etwas anderem Wege zu demselben Resultate gelangten. Offenbar ist nach Vf.'s Meinung seine (des Vf.'s) Arbeit sowohl BERTHELOT als LOISEAU bekannt geworden, und dieselben haben, dadurch veranlaſst, ältere Arbeitsnotizen, die bis dahin unverständlich waren, hervorgesucht und veröffentlicht. Vf. wahrt dagegen seine Priorität. Weiter wendet sich Vf. gegen TOLLENS, speziell gegen dessen letzte in Gemeinschaft mit BEYTHIEN veröffentlichte Arbeit über Raffinose (**89**. II. 970). Aus derselben gewinnt der mit der Geschichte der Melitriose nicht genau vertraute Leser den Eindruck, als ob die gegenwärtig allgemein gebräuchliche Formel dieses Zuckers in erster Linie von TOLLENS herrühre, was Vf. mit bezug auf seine Arbeiten bestreitet. Auch die oben erwähnte Spaltung der Melitriose in drei einfache Monosen, bez. eine Monose und Biose, eines Zuckers vom Charakter des Milchzuckers, betrachtet Vf. als sein alleiniges Eigentum, wobei er erklärt, daſs er nicht gesonnen sei, sich ein Jota davon durch unrichtige geschichtliche Darstellungen und dialektische Kunstgriffe streitig machen zu lassen. Endlich verwendet sich Vf. nochmals für die von ihm vorgeschlagene Bezeichnung Melitriose statt Raffinose, die bei dem allgemein verbreiteten Vorkommen dieses Zuckers weit passender ist. (NZRb. **23**. 234—37. 13/11. 89.) SACHSSE.

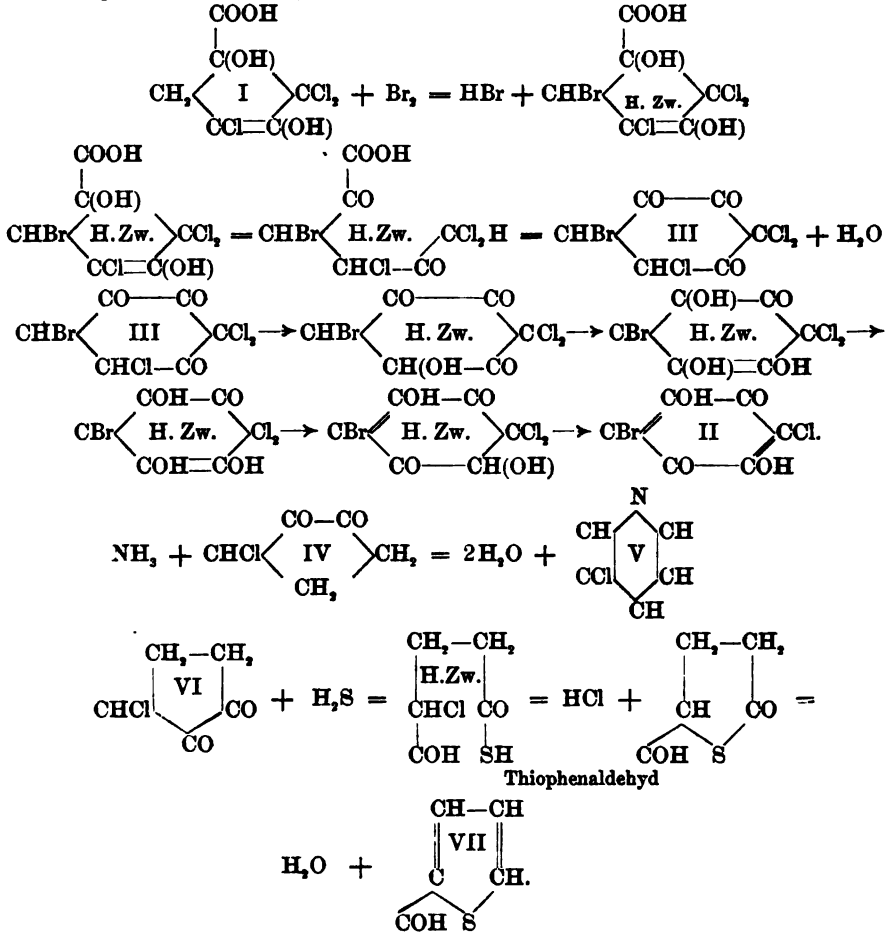
**C. F. Cross** und **E. J. Bevan**, *Acetylierung der Cellulose.* Bei Erhitzung von Baumwollecellulose mit Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid hat Vf. 83% von der berechneten Menge an Pentacetylcellulose erhalten, während der bei der alk. Hydrolyse bleibende unl. Rest unveränderte Cellulose zu sein scheint. Demnach ist der gesamte Sauerstoff der Cellulose Hydroxylsauerstoff. Dadurch ist die Annahme von SCHÜTZENBERGER widerlegt, wonach höchstens drei Hydroxylgruppen in der Cellulose vorhanden wären; fester basiert scheint die Hypothese von FRANCHIMONT, daſs das Molekül der Cellulose ein Aggregat von Glukosegruppen sei, die nach der Gleichung: $n(C_6H_{12}O_6)-(n-1)H_2O$ zusammengetreten seien; doch wird auch dadurch kein Licht auf die Art geworfen, in welcher die Kondensation stattfindet. Das indifferente Verhalten der Cellulose, das sich namentlich darin zeigt, daſs sie mit Essigsäureanhydrid erst bei 180° reagiert, ihr Widerstand gegen die mächtige hydrolytische Wirkung der sauren Sulfite bei hoher Temperatur und die in dieser Arbeit mitgeteilten Ergebnisse weisen darauf hin, daſs die Cellulose wahrscheinlich einen eigenartigen Typus von Kohlenstoffverbb. vorstellt.

ARMSTRONG hält es für möglich, daſs eine geschlossene Kette in der Cellulose

vorhanden sei, auf welche Möglichkeit das Vorkommen von Inosit und Chinasäure, beides Derivate von Hexahydrobenzol, in den Pflanzen hinweise. (LChS. [7/11.*] 89; ChN. **60**. 254—55. 89.) BODLÄNDER.

**A. Hantzsch**, *Umwandlung von Derivaten des Pentamethylens in solche des Benzols, Pyridins und Thiophens* (vergl. **89**. II. 574). Nur gewisse Derivate sind einer derartigen Umwandlung fähig, und zwar wurden *Trichlor-R-pentendioxycarbonsäure* (I) durch successive Behandlung mit Br und $Na_2CO_3$ in *Chlorbromanilsäure* (II) verwandelt, wobei ein Hexamethylenderivat, das *Hexahydrat des Trichlorbromtriketohexamethylens* (III) als Zwischenprodukt entsteht. Ein zweites Spaltungsprod. des Phenols, das *Chlor-1,2-diketopentamethylen* (IV) (vgl. HANTZSCH **89**. II. 37) wird durch $NH_3$ am besten beim Kochen mit $(NH_4)COO.CH_3$ in *β-Chlorpyridin* (V), durch $H_2S$ in *Thiophenaldehyd* (VI) verwandelt.

Diese Übergänge sind nur schwierig zu erklären, wie ja auch die Bild. des β-Chlorpyridins aus Pyrrol, welche ebenfalls auf Einschiebung eines Gliedes in einen Ring beruht, eine ausreichende Deutung noch nicht gefunden hat. Versucht kann die Erklärung im Sinne nachstehender Formeln werden, in denen die hypothetischen Zwischenglieder mit (H. Zw.) bezeichnet sind.



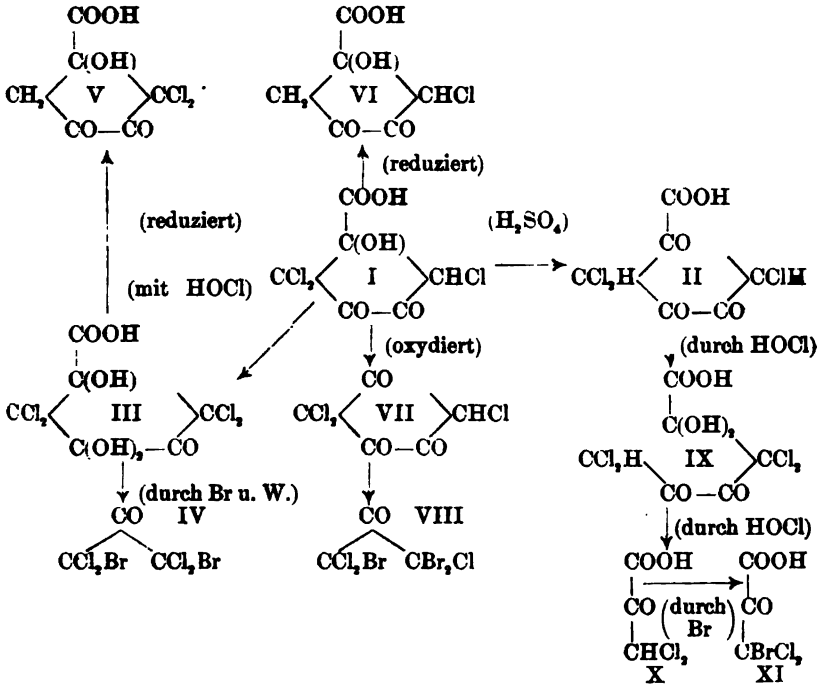
Thiophenaldehyd

Die Ausdehnung der Rk. auf ähnliche Körper ist nicht gelungen. Weder die Einw. von $PH_3$ auf Chlordiketopentamethylen, noch die des $NH_3$ auf andere Pentamethylenketone oder auf Ketone des Indens hatten Erfolg. Aus letzteren hätten Derivate des Isochinolins entstehen müssen.

*Hexahydrat des Trichlorbromtriketohexamethylens*, $C_6H_2Cl_2CrO_3 + 3H_2O$, quadratische Säulen, F. 87°, wl. in W., ll. in A. und Ä. (wasserfrei, hexagonale Säulen aus h. Chlf., F. 136°), wird durch Erwärmen mit konz. $Na_2CO_3$-Lsg. in Chlorbromanilsäure übergeführt.

*Thiophenaldehyd* (VII) entsteht glatt durch Einleiten von $H_2S$ in die nicht zu konz. Lsg. des Na-Salzes des Chlor-o-diketopentamethylens (VI), der F. ist nicht 119°, sondern 134°. (B. **22**. 2827—40. 11/11. [27/10.] 89. Zürich.) WAGNER.

**A. Hantzsch**, *Über die Spaltungsprodukte der Chloranilsäure*. (Zweite Mitteil. Erste **88**. 138). Vf. hat vor einiger Zeit gefunden, daſs aus Chloranilsäure durch Cl oder Hypochlorit *Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure* (I) entsteht. Diese geht durch konz. $H_2SO_4$ in *Trichlordiacetylglyoxylsäure* (II), durch überschüssiges Hypochlorid in das Hydrat der *Tetradiketopentamethylenoxycarbonsäure* (III) über, letztere wird durch Br und W. bei 130° in *s-Tetrachlordibromaceton* (IV), durch Reduktion mit Zn-Staub aber in *Dichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure* (V) verwandelt. Die Trichlordiketosäure (I) selbst liefert bei analoger Reduktion *Monochlordiketopentamethylenoxycarbonsäure* (VI), und bei der Oxydation mit Br und W. bei 130° *Tribromtrichloraceton* (VIII), wahrscheinlich nach vorhergehender Bild. von *Trichlortriketopentamethylen* (VII), welches auch direkt durch Cl erhalten wird. Läſst man endlich Hypochlorit auf *Trichlordiacetylglyoxylsäure* (II) einwirken, so entsteht das Hydrat der *Tetrachlordiacetylglyoxylsäure* (IX), und daraus durch mehr Hypochlorit die *Dichlorbrenztraubensäure* (X), welche durch Br leicht in *Dichlorbrombrenztraubensäure* (XI) übergeht.



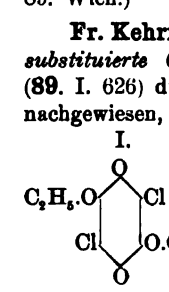
*Hydrat der Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure* (III), Nädelchen, F. 216° unter Zers., sll. in W. und A., weniger in Ä.; $C_6H_2(NH_4)_2Cl_4O_6 + H_2O$, Prismen. F. 147—148° unter Zers. *Monochlordiketopentamethylenoxycarbonsäure* (V), mikroskopische Nädelchen aus Ä., F. 147° unter Zers., $C_6H_3(NO_4)_2ClO_5$. *Dichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure* (VI). Sirup. *Hydrat der Tetrachlordiacetylglyoxylsäure* (IX), Nädelchen, F. 146—147° unter Zers.; *Dichlorbrenztraubensäure*, $C_3H_2Cl_2O_3 + {}^1/_2H_2O$ (X), Nadeln, F. 78—79°; *Bromdichlorbrenztraubensäure*, $C_3O_3Cl_2BrH + H_2O$, Spiefse, zerfällt durch überschüssiges Alkali in Dichlorbromoform und Oxalsäure. (B. **22**. 2841—53. 11/11. [27/10. 89.] Zürich.) WAGNER.

**V. D. Pospjechow**, *Über Azotoluol.* Im Nachtrage zu seinen früheren Arbeiten teilt Vf. mit, dafs beim Nitrieren des Azotoluols bei 137° mit schwacher Salpetersäure ein bei 81° schm. u. bei 58° erstarrendes Mononitroprod. entsteht, identisch mit PETRIEW's bei 67° schm. Azotoluol. Die Differenz im F. erklärt Vf. aus der Bestimmungsweise. PETRIEW's Azotoluol hält Vf. für symmetrisch, aber unrein. Beim Nitrieren desselben Azotoluols mit stärkerer Säure wurden zwei Prodd. vom F. 135 bis 136° u. 144—145° (unkorr.) erhalten, worüber später berichtet wird. Auch teilt Vf. mit, dafs ihm bei Wiederholung von JANOWSKY's Arbeit (**88**. 1483) nicht gelungen sei, das beschriebene neue symmetrische Azoxytoluol zu erhalten. Vf. schlägt eine Methode für Erzielung guter Ausbeute an o-Azoxytoluol unter Anwendung von Natriumamalgam oder Zinkspänen vor. Die Nitroverbindung wird mit der theoretischen Menge Na-Amalgam oder Zinkspänen reduziert, das Prod. mit W. abgeschieden und die Azoxyverb. behufs Entfernung des Restes an Azoverb. mit Zinnchloridlsg. behandelt. Das Prod. wird endlich durch Krystallisation gereinigt. Vf. erklärt die Bildung des SCHULZ'schen Prod. (B. **17**. 468), das GATTERMANN für Azoxytoluol ansieht, damit, das SCHULZ nicht Azotoluol, sondern ein Gemenge desselben mit Azoxytoluol gehabt habe, deren beide F. sehr nahe liegen. KLINGER's (B. **18**. 2552) diesbezügliche Unterss. werden vom Vf. bestätigt. Schliefslich wird über die Darst. des asymmetrischen Azoxytoluols mittels Na-Amalgam, Zinkspänen u. metallischem Natrium Mitteilung gemacht. Das Prod. schm. bei 36—37° u. erstarrt schwer. Destilliert, zerfällt es zu Azotoluol u. Toluidin. Es reduziert sich direkt zur Hydrazoverb., die entgegen den Angaben GOLDSCHMIED's nicht fest, sondern flüssig ist. Beim Einw. von konz. $H_2SO_4$ geht sie z. Tl. in Azotoluol über. (Ž. **21**. I. 450. 7[19.]/9.* 89.) JANEČEK.

**W. Suida**, *Bemerkung zu der Arbeit von Leo Sempotowski über isomere Derivate des Äthylbenzols.* Vf. bemerkt, dafs *o-Äthylphenol* und dessen Sulfosäure (**89**. II. 973) bereits bekannt war. (H. II. 489 u. 546; B. **22**. 2919—20. 25/11. [2/11.] 89. Wien.) WAGNER.

**Fr. Kehrmann**, *Über die Einwirkung von Alkalien und Ammoniak auf halogensubstituierte Chinone; II. Alloisomerie bei Chinonderivaten.* Der vom Vf. früher (**89**. I. 626) durch Einw. von alkoh. Kali auf Chloranil erhaltene Körper war, wie nachgewiesen, ein p-Dichlordiäthoxychinon von der Formel I:

I.



Dieselbe Formel kommt auch dem von STENHOUSE (A. Suppl. **8**. 4) aus Silberchloranilat und Jodäthyl erhaltenen Körper zu. Beide Körper sind aber verschieden. Der Körper von STENHOUSE vom Vf. als $\alpha$-Verb. bezeichnet, entsteht als einziges Prod. bei der Behandlung von chloranilsaurem Silber mit Jodmethylat und aufserdem noch bei der Einw. von Kaliumäthylat auf Chloranil, bei welcher als Hauptprod. der vom Vf. früher beschriebene, jetzt $\beta$-Verb. genannte Körper auftritt. Die $\alpha$-Verb. bildet, aus h. alkoh. Lsg. krystallisiert, rote, tannenzweigartig gruppierte Prismen vom F. 104—105°, die $\beta$-Verb. scheidet sich aus mit Bzl. gesättigtem A. in Gestalt prachtvoller, dicker, treppenförmig auf

einander sitzender, granatroter Tafeln vom rhombischen Habitus und F. 97—98° aus, sie ist im allgemeinen in Lösungsmitteln etwas leichter l. als die α-Verb. Es bildet sich um so mehr von dieser Verbindung je niedriger die bei der Einw. von Kaliumäthylat auf Chloranil herrschende Temperatur, und je verd. die angewendete Kalilsg. ist. Durch Umkrystallisieren oder durch Berührung eines Krystalles der einen Modifikation mit der übersättigten Lsg. der anderen vermögen beide Verbb. nicht ineinander überzugehen.

Werden an Stelle der Äthylverbb. Methylverbb. angewandt, so entstehen ebenfalls zwei Modifikationen, und zwar wiederum bei der Einwirkung von Silberchloranilat auf Jodmethyl ausschliefslich die α-Verb., bei der von Kaliummethylat auf Chloranil sowohl die α- als die β-Verb. Jene krystallisiert aus Bzl. in grofsen, dicken, dunkelgranatroten, rhombischen Prismen vom F. 141—142°, diese entweder in Aggregaten undeutlicher Körner oder in langprismatischen, durchsichtigen, speerförmig zugespitzten Krystallen immer aber vom F. 157—158°.

Setzt man zu einer h., nicht zu konz. alkoh. Lsg. des α-Chinonäthers alkohol. $NH_3$ oder Anilin, so entsteht sehr schnell Chloranilamid oder Anilid. Erhitzt man dagegen die mit ziemlich viel Anilin versetzte alkoh. Lsg. des β-Äthylderivates einige Zeit zum Sieden, so entstehen lange, schwarzgrüne Nadeln eines vom Chloranilanilid sehr verschiedenen Anilids; auch das Reaktionsprodukt der Einw. von $NH_3$ ist vom Chloranilamid verschieden und giebt nicht wie dieses beim Kochen mit Ätzkali Chloranilsäure. Bei Rd. der α-Verbb. mit Zinnchlorür und HCl entstehen ausschliefslich α-Verbb. α-Dichlordiäthoxyhydrochinon bildet, aus Essigsäure krystallisiert, zolllange, seideglänzende Nadeln vom F. 151—152°; ll. in A., Eisessig, Ä., Bzl., unl. in k., wl. in h. W. Das α-Dichlordimethoxyhydrochinon krystallisiert in farblosen, durchsichtigen, kurzprismatischen Kryställchen vom F. 195—196°; zl. in A., Eisessig, Ä., Bzl., fast unl. in k., wl. in h. W. Bei Reduktion der β-Verbb. in der Kälte entstehen fast nur die β-Derivate, in der Wärme dagegen findet beim Äthylderivat eine fast vollständige, beim Methylderivat eine unvollkommene Überführung in die α-Hydrochinone statt. Die Umwandlung geht nur während der Rk. vor sich, da die fertig gebildeten Hydrochinone nicht ineinander überzugehen vermögen. Das β-Dichlordiäthoxyhydrochinon bildet atlasglänzende, farblose Blätter oder Nadeln vom F. 108—109° und ist all. in Eisessig, A. und Ä., das β-Dichlordimethoxyhydrochinon bildet zolllange, spiefsige, schief, abgeschnittene farblose Prismen vom F. 156—157° und ist etwas leichter l. in Lösungsmitteln als das isomere.

Über die Ursache der Isomerien spricht Vf. keine Vermutung aus. (Jpr. **40.** 365—75. Coblenz und Freiburg i. Br.) BODLÄNDER.

**Hans Burchard**, *Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins.* Gelegentlich einer Arbeit über die Beziehungen des Cholestols zum Cholesterin (B. **18.** 1803) entdeckte LIEBERMANN, dafs Lsgg. des Cholesterins in Essigsäureanhydrid mit konz. Schwefelsäure tropfenweise versetzt sich zuerst rosenrot färben, und dafs diese Färbung dann einer beständigeren Blutfärbung Platz macht. LIEBERMANN nahm dabei soviel Cholesterin, als in der Kälte noch eben gelöst wurde. Vf. untersuchte nun zunächst, wie sich diese Rk. (die er Cholestol-Rk. nennt, weil sie auch diesem Körper zukommt) gestalten werde, wenn man kleinere Mengen Cholesterin nähme. Dabei stellte sich heraus, dafs mit Abnahme der Konzentration der blaue Farbenton allmählich in einen rein grünen übergeht, und dafs diese grüne Färbung viel beständiger ist, als die blaue. In ganz verd. Lsgg. tritt nur die letztere nach einigen Minuten auf. Weiterhin untersuchte Vf., ob es notwendig sei, eine Lsg. des Cholesterins in Essigsäureanhydrid anzuwenden, oder ob auch beim Zusatz von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure zu einer Lsg. von Cholesterin in Chlf. die Rk. eintrete. Die Antwort fiel bejahend aus und führte weiter zur Prüfung einer Reihe anderer Lösungsmittel (Amylchlorid, Chlorbenzol, Benzol etc.), wobei sich zeigte, dafs überall die

Rk. eintrat, und daſs es nur notwendig ist, daſs das Lösungsmittel wasserfrei ist. Endlich läſst sich auch das Essigsäureanhydrid durch andere Anhydride (Phtalsäureanhydrid, Benzoësäureanhydrid) ersetzen, nicht aber die Schwefelsäure durch Phosphorsäure.

Mit Hilfe dieser Rk. konstatierte Vf. nun zunächst das Vorkommen von Cholesterin in einer Anzahl tierischer Organe des Frosches (Muskel, Eierstock, Leber, Haut etc.). Da aber die Blutkörperchen Cholesterin enthalten, so konnte dieser Befund nicht weiter überraschen, und es wurden daher weiter die entbluteten Organe eines Kaninchens untersucht. Das Resultat war auch hier dasselbe. Auch in wirbellosen Tieren, Hummeln, Tausendfuſs, Schnecke und Regenwurm läſst sich Cholesterin nachweisen. Die Tiere wurden mit etwas Sand verrieben, getrocknet und mit Chlf. übergossen. Cholesterin scheint also ein regelmäſsiger und also wohl auch wesentlicher Bestandteil des tierischen Protoplasmas zu sein. Um diesen Satz auch auf pflanzliches Protoplasma ausdehnen zu können, untersuchte Vf. ferner eine Reihe von Pflanzensamen, wobei nur beim Kaffee und bei der Paranuſs negative Resultate erhalten wurden. Auch in anderen Pflanzenorganen (Wurzeln, Fruchtschalen und Fruchtfleisch) sowie in chlorophyllfreien Pflanzen läſst sich eine cholesterinartige Substanz nachweisen. Letzterer Ausdruck ist mit Absicht gewählt, denn wie weit die verschiedenen Cholesterine sich durch Cholestol-Rk. nachweisen lassen, und so derselben einen allgemeinen Wert verleihen, darüber sind erst noch weitere Erfahrungen mitzuteilen.

Das Chloroformextrakt der Calabarbohne, also des Phytosterins, verhält sich nicht wesentlich anders wie das des gewöhnlichen Cholesterins, nur war der Farbenton etwas mehr gelbgrün. Das Isocholesterin zeigt ebenfalls eine Farbenreaktion mit Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid, dieselbe ist jedoch wesentlich verschieden, sofern sich die Fl. auch bei kleinen Mengen sofort dunkelgrün färbt und starke Fluoreszenz zeigt.

Vf. versucht nun weiter, auf die LIEBERMANN'sche Rk. ein kolorimetrisches Verfahren zur Bestimmung des Cholesterins zu gründen, 0,05 g Cholesterin wurden in 100 ccm Chlf. gelöst. In 2 ccm dieser Lsg. trat mit 10 Tropfen Essigsäureanhydrid und 1 Tropfen konz. Schwefelsäure das Maximum der Farbenrk. ein. Die Bestimmung wurde natürlich in der Weise vorgenommen, daſs die Färbung die in 2 ccm einer unbekannten Lsg. mit diesen Mengen von Anhydrid und Säure eintrat, mit der Färbung verglichen wurde, welche unter denselben Umständen in Lsgg. von bekanntem Gehalte sich einstellte. Indes verhinderte die starke Färbung von Chlf.-Auszügen tierischer und pflanzlicher Organe den genauen Vergleich mit den Normallsgg., so daſs Vf. auf die Bestimmung in denselben verzichten muſste.

Nach der Annahme verschiedener Forscher soll das Cholesterin ein Spaltungsprodukt der Eiweiſskörper sein, und Vf. hat daher versucht, diese Annahme durch Verss. extra corpus zu prüfen. Es lieſs sich indes weder unter den Prodd. der Einw. von Säuren oder Alkalien noch von Pankreasferment auf Eiweiſs Cholesterin nachweisen. Nur aus faulendem, vorher cholesterinfreiem Fibrin wurde die Cholesterin-Rk. erhalten. Dieser Vers. ist indes für die Entstehung des Cholesterins durch Spaltung des Eiweiſses nicht beweisend, da hier zahlreiche Synthesen eintreten können. Da somit Vf. für die Entstehung des Cholesterins aus dem Eiweiſsmolekül keine Anhaltspunkte finden konnte, so bezweifelt derselbe auch die nach SCHULZE und BARBIERI beim Keimen im Dunklen stattfindende Vermehrung desselben und sucht dies durch zwei Verss. mit keimenden Linsen und Grassamen zu beweisen. Nach der kolorimetrischen Bestimmung war der Cholesteringehalt in beiden Fällen bei den Samen im Gegenteil deutlich stärker als bei den Keimlingen, und somit konnte eine Bestätigung der Resultate von SCHULZE und BARBIERI nicht erhalten werden. Wahrscheinlich ist eine dem Cholesterin nahe stehende Substanz, welche die Cholestol-Rk.

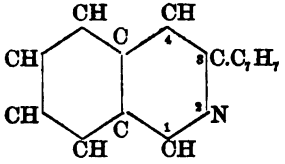
nicht giebt, bei den Verss. der genannten Forscher mit gewogen worden.. (Inaugural.-Diss. Rostock. 1—26.) SACHSSE.

**Louis Hugounenq**, *Bildung von gechlorten Benzolen bei der Chlorierung von Anisol.* Vf. hat vor einiger Zeit gezeigt, dafs man durch Einw. von Chlor auf Anisol bei 60° eine Reihe von Chloranisolen erhält (**89**. II. 790). Steigt man mit der Temperatur auf 230°, so kann man verschiedene Chlorbenzole erhalten. Bei einem Versuche wurden 108 g Anisol mit 2,5 g Jod im Chlorstrome erst auf 60°, dann auf 230° erhitzt, sobald die Chlorierung so weit vorgeschritten war, dafs die M. nicht mehr ins Sieden kam. Das Produkt erstarrte beim Abkühlen und bildete nach dem Waschen mit W. eine weifse, in sd. A. wl. M., welche sich aber in einem Gemenge gleicher Volume von A. und Bzl. in der Wärme leicht löste. Man erhielt daraus: Feine Nadeln, welche die Zus. $C_6Cl_6$, den F. 220° und alle sonstigen Eigenschaften des *Hexachlorbenzols* darboten. Perlmutterglänzende, dicke Nadeln, nach ihrem F. und ihrer Zus. Pentachlorbenzol, $C_6HCl_5$. Feine Nadeln, welche bei 136° schm., wahrscheinlich *Tetrachlorbenzol*, $C_6H_2Cl_4$ 1.2.4.5, welches bei 138° schm. Vermutlich hatte sich auch etwas Trichlorbenzol gebildet. Unter den gasförmigen Prodd. läfst sich auch Kohlenoxychlorid nachweisen. Mit Vernachlässigung der Zwischenprodukte läfst sich also die Rk. durch die Gleichung: $C_6H_5O.CH_3 + 16\,Cl = C_6Cl_6 + CO_2Cl_2 + 8\,HCl$ darstellen. (BPar. [3.] **2**. 603—5. 5/11. 89.) SACHSSE.

**Ernst Heilmann**, *Das Xylalphtalid und seine Derivate.* Als Ausgangspunkt diente die m-Toluylessigsäure (B. **15**. 1746; **18**. 1282), welche durch Phtalsäureanhydrid in das m-Xylalphtalid umgewandelt wurde. Läfst man auf dieses Kalilauge auf dem Wasserbade einwirken, so entsteht die *m-Methyldesoxybenzoïn-o-carbonsäure*, $C_6H_4<\begin{matrix}CO-CH_2C_6H_4.CH_3\\COOH\end{matrix}$, F. 111—112°, deren Ag-Salz analysiert wurde. Hydroxylamin geht mit dieser Säure eine Verb. ein, welche als das *Oximidolakton der Xylylphenylacetoxim-o-carbonsäure*, $C_6H_4\begin{matrix}C-CH_2C_7H_7\\ \diagdown\!\!\diagup N\\CO-O\end{matrix}$, erkannt wurde; F. 133—134°. Alkohol. Ammoniak spaltet das Xylalphtalid bei langer Einw. und hohem Drucke, wobei das *Amid der Methyldesoxybenzoincarbonsäure*, $C_6H_4<\begin{matrix}CO-CH_2C_7H_7\\CONH_2\end{matrix}$ (F. 125°), sich bildete. Dieses ist aber sehr unbeständig, spaltet leicht W. ab und geht in *m-Xylalphtalimidin*, $C_6H_4\begin{matrix}C=CH.C_7H_7\\ \diagup\!\!\diagdown NH\\CO\end{matrix}$ (F. 165°), über. Dieses Amidin wird durch $N_2O_3$ (in Bzl.-Lsg.) in *Nitroxylalphtalimidin*, $C_6H_4\begin{matrix}C-CNO_2.C_7H_7\\ \diagup\!\!\diagdown NH\\CO\end{matrix}$ (F. 157—159°), umgewandelt. Salpetrige Säure und Xylalphtalid geben zunächst das *Xylalphtaldinitronitril*, $C_6H_4\begin{matrix}C(NO_2)-CH.NO_2.C_7H_7\\ \diagup\!\!\diagdown O\\CO\end{matrix}$, aus dem durch Behandlung mit A. $HNO_2$ und *Nitroxylalphtalid* abgespalten wird, welches letztere die Zusammensetzung $C_6H_4\begin{matrix}C=CNO_2.C_7H_7\\ \diagup\!\!\diagdown O\\CO\end{matrix}$ besitzt und bei 144° unter Zers. schmilzt. Dieses Nitroprod. wird durch Kalilauge in ein Kalisalz umgewandelt, welches allen Rkk. zufolge die Zus. $C_6H_4\begin{matrix}C(OK)-CKNO_2.C_7H_7\\ \diagup\!\!\diagdown O\\CO\end{matrix}$ haben mufs, und welches beim Erhitzen in m-Toluylnitromethan übergeht. Beim Erhitzen verwandelt sich das Nitroxylalphtalid in Phtalsäureanhydrid und *m-Toluylisocyanat*, $C_7H_7NCO$, F. 142°.

Vf. suchte nunmehr, vom Nitroxylalphtalid ausgehend, die Synthese des m-

Toluylisochinolins zu vollziehen, indem er 1. durch Einw. von Phosphor und Jodwasserstoffsäure das *Isoxylalphtalid*, $C_6H_4\langle^{CH-C.C_7H_7}_{CO-O}$ (F. 92—93°), darstellte; 2. wurde durch Einw. von $NH_3$ darauf das *Isoxylalphtalimidin*, $C_6H_4\langle^{CH=C.C_7H_7}_{CO-NH}$ (F. 196°), gewonnen; 3. letzteres durch Phosphoroxychlorid chlorürt zu: *(3) m-Toluyl-(1)-chlorisochinolin*, $C_6H_4\langle^{C.C_7H_7}_{CCl}>N$ (F. 43—45°), und 4. wurde in diesem durch

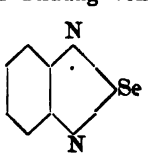


HJ und P das Chlor durch H substituiert und auf diese Weise das *(3)-m-Toluylisochinolin* (s. nebenstehende Formel), F. 51—52°, erhalten. (Dissertat. Berlin. [26/7. 1889.] I. Chem. Univers.-Laboratorium.)
PROSKAUER.

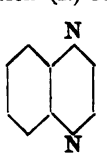
**Edv. Hjelt**, *Notiz über die Xylylensulfide.* Vf. untersuchte das bereits von LESER (B. **17**. 1824) aus *o-Xylylenbromid* und $K_2S$ erhaltene o-Xylylensulfid. *m-* und *p-Xylylensulfid* wurden in entsprechender Weise, aber nicht rein, als vollkommen unlösliche Körper erhalten. Die Verbb. werden als polymere Sulfide betrachtet.

o-Xylylensulfid, unbeständiges Öl, Sulfinjodid, $C_8H_8S.CH_3J$, gelbliche Blättchen, F. 154—155°, Quecksilberdoppelsalz, $C_8H_8S.HgCl_2$, Nadeln. (B. **22**. 2904—5. 25/11. [2/11.] 89. Helsingfors. Univ.-Lab.)
WAGNER.

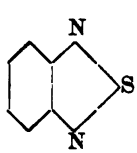
**O. Hinsberg**, *Über Piaselenole und Piazthiole.* Dafs selenige Säure mit o-Diaminen unter Bildung von Piaselenolen (I.) reagiert, welche den Chinoxalinen (II.)



I.



II.



III.

ähneln, hat Vf. vor einiger Zeit schon mitgeteilt. Er beschreibt einige Piaselenole und ferner einige Piazthiole (III.), welche aus o-Diaminen und schwefliger Säure entstehen. Letztere Rk. verläuft schwieriger, die Verbb. ähneln den Chinoxalinen, jedoch weniger als das Thiophen dem Benzol. Phosphorige Säure, Tellurdioxyd und Borsäureanhydrid wirken nicht auf o-Phenylendiamin.

*Piaselenol*, $C_6H_4N_2Se$, Nadeln, F. 76°, ll. in A., Ä., Bzl., wl. in W., *Äthoxypiaselenol*, $C_8H_8N_2SeO$, aus Äthoxy-o-phenylendiamin, Nadeln aus verd. A., F. 103 bis 104°, Amidopiaselenol, $C_6H_5N_3Se$, aus Triamidobenzol (1, 2, 4) braunrote Nädelchen, F. 149—150°, Piazthiol, $C_6H_4N_2S$, nach 5—6 Stunden bei 180—200°, F. 44°, K. 206°, wl. in h. W., sonst ll., *Methylpiazthiol*, $C_7H_6N_2S$, aus m-p-Toluylendiamin, F. 34°, K. 233—234°; *Nitromethylpiazthiol*, $C_7H_5N_3O_2S$, aus dem vorigen mit $H_2SO_4$ und $HNO_3$, Nadeln aus A., F. 154—156°, vielleicht ein Gemenge zweier isomeren; *Brommethylpiazthiol*, $C_7H_5BrN_2S$, aus Methylpiazthiol mit Br in Chloroformlsg., F. 98°, Nadeln, zuerst entsteht ein roter Körper, wahrscheinlich ein Perbromid.

Die Piazthiole und Piaselenole sind mit Ausnahme des Amidopiaselenols gegen Oxydationsmittel recht beständig, werden aber durch Reduktionsmittel ziemlich leicht unter Regenerierung der Diamine zersetzt. (B. **22**. 2895—2902. 25/11. [1/10.] 89. Freiburg i. B. BAUMANN's Lab.)
WAGNER.

**A. Polis**, *Über Zimtstraphenyl.* Zur Darst. des bisher noch nicht bekannten

Zinntetraphenyls wendete Vf. die FRANKLAND'sche Methode an, mit deren Hilfe ihm die Darst. der organischen Blei- und Wismutverbb. gelungen war (vgl. **87**. 188 und 514; **88**. 146 und **89**. I. 159). Es wurden 500 g fein gepulverte Zinnnatriumlegierung (25% Natrium, 75% Zinn) mit 600 g Brombenzol und 25 ccm Essigester am Rückflußkühler im Ölbade 30 Stunden auf Siedetemperatur erhitzt. Aus der Lsg. der dickflüssigen braunen M. in Bzl. scheidet sich unreines Zinntetraphenyl aus; dasselbe wird durch Kochen der Lsg. in Bzl. mit Tierkohle und Umkrystallisieren aus Bzl. und Chlf. gereinigt. Das Zinntetraphenyl, $Sn(C_6H_5)_4$, bildet dünne, farblose Prismen, F. 225—226°, K. oberhalb 420° ohne Zers., ll. in h. Bzl., Eisessig, Chlf. und $CS_2$, wl. in diesen Lösungsmitteln in der Kälte, swl. in A. und Ä., unl. in PAe. An der Luft verbrennt die Verb. unter Ausscheidung von Zinnoxyd. Krystallsystem (DÜSING) quadratisch a : c = 1 : 0,3893; die Krystalle haben den gleichen Habitus wie die von Siliciumtetraphenyl, a : c = 1 : 0,43969, und sind diesen, sowie denen des Bleitetraphenyls (a : c = 1 : 0,3808) isomorph.

Beim Eintragen von zwei Molekülen Brom in eine Lsg. von 1 Mol. Zinntetraphenyl entsteht nach der Gleichung:

$$Sn(C_6H_5)_4 + 2Br_2 = Sn(C_6H_5)_2Br_2 + 2C_6H_5Br$$

Zinndiphenylbromid; letzteres ist im Vakuum unzersetzt flüchtig und hat $K_{45}$. 230°. Die Einw. von Chlor auf Zinntetraphenyl verläuft in gleicher Weise, Jod wirkt nicht ein. (B. **22**. 2915—18. Aachen.) BODLÄNDER.

**H. Limpricht**, *Über das Verhalten des Anilins zu den Substitutionsprodukten der Oxybenzoësäuren in höherer Temperatur.* Die nicht substituierten Oxybenzoësäuren geben beim Erhitzen mit Anilin Anilide. Das *Salicylsäureanilid*, F. 134°, ist über 250° unzers. flüchtig; das *p-Oxybenzoësäureanilid* bildet schwach bräunlich gefärbte Blättchen vom F. 197°. Während diese beiden Anilide nur in spärlicher Menge bei der Rk. auftreten, entstehen reichliche Mengen von *m-Oxybenzoësäureanilid*, F. 154° bei der analogen Rk. Werden substituierte Oxybenzoësäuren mit Anilin erhitzt, so entstehen keine Anilide, sondern es treten tiefergehende Zersetzungen auf unter Entwickelung von $CO_2$ und $NH_3$. Wird Amidosalicylsäure, $C_6H_3.OH^1.CO_2H^2.NH_2^4$, mit salzsaurem Anilin und wenig reinem Anilin im Ölbade auf 200—210° erhitzt, so schm. der Kolbeninhalt, es entweicht Ammoniumcarbonat in reichlicher Menge, und nach 4 Stdn. ist die sämtliche Amidosalicylsäure verschwunden. Bei Anwendung von reinem Anilin tritt nur eine geringe Rk. ein. Aus der Schmelze läßt sich nach Entfernung des Anilins mit HCl durch k. Weingeist *Phenylimidphenol* ausziehen, und der Rückstand davon liefert beim Lösen in h. A. *Diphenylimidphenylen*. Die Rk. erfolgt nach der Gleichung:

$$C_6H_3.OH.CO_2H.NH_2.HCl + 2C_6H_5NH_2 =$$
$$CO_2 + NH_3 + C_6H_5NH_2.HCl + C_6H_4{<}^{OH}_{NHC_6H_5}.$$

Das Phenylimidphenol, $C_6H_4{<}^{OH}_{NHC_6H_5}$, giebt mit Anilin nach der Gleichung:

$$C_6H_4{<}^{OH}_{NHC_6H_5} + C_6H_5NH_2 = C_6H_4{<}^{NHC_6H_5}_{NHC_6H_5} + H_2O$$

*Diphenylimidphenylen.*

Das Phenylimidphenol bildet eine braune, flockige, aus kleinen Nadeln bestehende M. vom F. 70°, in k. W. wl., in h. W. ll., in A., Ä., Bzl. ll. Von verd. Natronlauge wird es leicht gelöst, und Essigsäure scheidet aus der Lsg. die Substanz weiß und krystallinisch aus. Die Substanz ist unzers. flüchtig. Mit Essigsäureanhydrid entsteht das bei 119° schm. *Diacetylphenylimidphenol*, $C_6H_4{<}^{OC_2H_3O}_{N(C_2H_3O)C_6H_5}$. Erhitzt

man das Phenylimidphenol in seiner Lsg. in konz. $H_2SO_4$ und verdünnt dann mit W., so entsteht ein weiſser Nd. der Zus. $C_6H_3.OH.NHC_6H_5.SO_3H$; der bei 260° noch nicht schm. und sich bei höherer Temperatur zers.

Das Diphenylimidphenylen scheidet sich aus der Lsg. in A. in kleinen, zu Warzen vereinigten Nadeln vom F. 141° aus; unl. in W. und in Alkalien, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., $CS_2$, Aceton, Essigsäure. Mit Natriumnitrit giebt die alkoh., HCl enthaltende Lsg. einen krystallinischen, bei 127—132° schm. Nd., der die Nitrosogruppe enthält, aber wegen leichter Zersetzlichkeit noch nicht von konstanter Zus. erhalten wurde. Beim Erhitzen von Phenylimidphenol mit reinem Anilin entsteht kein Diphenylimidphenylen, wohl aber in Ggw. von salzsaurem Anilin. Da sowohl Phenylimidphenol als Diphenylimidphenylen auch beim Erhitzen der Amidosalicylsäure, $C_6H_3.OH^1.CO_2H^3.NH_2^4$, mit Anilin entstehen, so sind die Verbb. p-Verbb. und entstehen, indem $CO_2H$ und $NH_2$ als $CO_2$ und $NH_3$ entweichen, während H des Anilins an Stelle der Carboxylgruppe, und der Rest $C_6H_5NH$ an Stelle der Amidogruppe tritt. (B. **22**. 2906—12. Greifswald. 1/11. 89.) BODLÄNDER.

**Emil Eger**, *Über Sulfosäuren des p-Nitranilins und p-Phenylendiamins und die Konstitution des Echtgelbs.* (Dissert. Berlin. [14/8. 1889.] Chem. Lab. d. Techn. Hochsch. — C. **88**. 1357; **89**. I. 672.) PROSKAUER.

**Richard Hafner**, *Über die Einwirkung von Brom auf p-Toluidin in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure.* Wie bei der Nitrierung und Chlorierung (**89**. II. 915), veranlaſst auch bei der Bromierung des p-Toluidins die Ggw. der konz. Schwefelsäure die Bildung eines Derivates, welches in o-m-Stelle zum Amid, also in o-Stelle zum Methyl substituiert ist. Der orientierende Einfluſs der Amidogruppe wird durch die Schwefelsäure zum groſsen Teile aufgehoben. (B. **22**. 2902—4. 25/11. [28 10.] 89. Zürich. MERZ's Univ.-Lab.) WAGNER.

**K. Heumann** u. **Hermann Rey**, *Über Farbstoffe aus der Gruppe der Benzeïne.* Durch Einw. von Benzotrichlorid auf Monoalkyl- und Dialkyl-m-amidophenole entstehen schön rote bis violette Farbstoffe, welche an Stärke, Echtheit und in der Nüance groſse Ähnlichkeit mit den entsprechenden Rhodaminen zeigen, aber etwas blaustichiger sind und rötere Fluoreszenz besitzen. (Vff. geben diesen Farbstoffen den Namen *Rosamine.* Auf Dimethyl-m-amidophenol wirkt Benzotrichlorid bei 50 bis 60° unter heftiger Wärmeentwickelung ein, die man mildert, wenn man Sand oder Bzl. als Verdünnungsmittel zufügt. Aus dem Rohprod. entfernt man Benzotrichlorid durch Destillation im Dampfstrome, bringt den Farbstoff durch Kochen mit HCl in Lsg. und scheidet ihn durch Kochsalz in dunkelroten Flocken aus. Man reinigt durch fraktionierte Fällung mit Soda und Behandlung mit Bzl. Das Chlorhydrat bildet schwarzrote Nadeln mit stahlblauem Reflexe. Die Bildung desselben läſst sich durch die Gleichung ausdrücken:

$$C\begin{cases}C_6H_5\\Cl_3\end{cases} + 2C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_2\\OH\end{cases} = C\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_3\\C_6H_3\end{cases}\begin{matrix}N(CH_3)_2\\O\\N(CH_3)_2Cl\end{matrix} + 2HCl + H_2O.$$

Die Salze des *Tetramethylrosamins* l. sich in W. und A. sehr leicht mit prachtvoller blauer Farbe und lebhafter gelbroter Fluoreszenz. Das Absorptionsspektrum zeigt wie das des Rhodamins einen intensiven Streifen im Grün und schwache Absorption bis zum Blau. Seide, Wolle und Jute werden dunkelblaurot gefärbt, tannierte Baumwolle erhält einen etwas mehr bläulichen Farbenton. Durch Zinkstaub werden die Rosamine in saurer und alkal. Lsg. entfärbt, ohne daſs sich die Fl. an der Luft wieder rötet. Durch Natronlauge wird die Base nicht sofort gefällt, und

die alkalische Rosaminlsg. färbt ungebeizte Baumwolle intensiv rosarot. Erst bei längerem Stehen der alkal. Fl. tritt Abscheidung der Base ein.

In analoger Weise wie Tetramethyl- wurde *Tetraäthylrosamin* dargestellt; m-Oxydiphenylamin giebt mit Benzotrichlorid einen schön violetten Farbstoff, das *Diphenylrosamin*. (B. **22**. 3001—4. Zürich. Techn.-chem. Labor. d. Polyt.) BODLÄNDER.

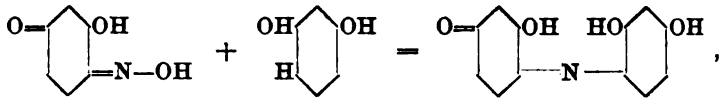
**R. Nietzki, August Dietze** und **H. Mäckler**, *Über Weselsky's Resorcinfarbstoffe*. Über die Zusammensetzung und Konstitution der von WESELSKY 1872 bei Einw. salpetersäurehaltiger $HNO_3$ auf Resorcin erhaltenen Farbstoffe, des Diazoresorcins und Diazoresorufins liegen bisher trotz der Unterss. von WESELSKY und BENEDIKT einerseits, BUNSEN und KRAEMER andererseits einwandfreie Angaben nicht vor. Die Vff. haben die Unters. aufgenommen und schlagen, da die Farbstoffe keine Diazoverbb. sind, für den roten Farbstoff, das Diazoresorufin, den Namen *Resorufin*; für den blauen, das Diazoresorcin, den Namen *Resazurin* vor.

*Resazurin* wurde dargestellt, indem eine Lsg. von Resorcin in Ä. mit roter, rauchender $HNO_3$ versetzt und in der Kälte stehen gelassen wurde. Die Reinigung erfolgte durch Behandlung mit Alkalicarbonat und Ausfällen des Resazurins aus der alkal. Lsg. durch eine Säure; durch Umkrystallisieren aus Essigäther wurde die Substanz in kleinen, grün schillernden Prismen erhalten, die nicht unzersetzt schmelzen. Die Unters. des reinen Resazurins führte zu der Formel $C_{12}H_7NO_4$, seines Natriumsalzes zu der Formel $C_{12}H_6NO_4Na$, des Bariumsalzes, $(C_{12}H_6NO_4)_2Ba$. Mit Hilfe des nicht rein zu erhaltenden Silbersalzes und Jodäthyl wurde der bei 215° schm. *Resazurinmonoäthyläther*, durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat das bei 222° schm. *Monacetylresazurin* dargestellt. Beim Bromieren des Resazurinnatriums entstand *Tetrabromresazurin*, $C_{12}H_2Br_4NO_4Na + 2H_2O$, der als „nicht fluoreszierendes Blau" von WESELSKY bezeichnete Farbstoff.

Das Resazurin geht bei bloßem, trockenem Erhitzen, beim Erhitzen mit konz. $H_2SO_4$ auf 210°, beim Erwärmen mit Disulfitlsg., bei Reduktion mit Zinkstaub und nachheriger Oxydation an der Luft in das durch die schön rosenrote Farbe und prachtvolle Fluoreszenz seiner alk. Lsg. ausgezeichnete *Resorufin* über. Dasselbe scheidet sich aus der roten Lsg. des Kalisalzes in kleinen braunen Nadeln ab; die Zus. ist $C_{12}H_7NO_3$, es enthält also ein Sauerstoff weniger als das Resazurin. Aus der Silberverb. des Resorufins wurde der *Resorufinäthyläther*, $C_{12}H_6NO_3.C_2H_5$, F. 225° erhalten; das *Monoacetylresorufin* hat die Zus. $C_{12}H_6NO_3.C_2H_3O$ und F. 223°. Das als „fluoreszierendes Blau" in den Handel kommende Bromierungsprod. des Resorufins hat im reinen Zustande bei 100° getrocknet die Zus. $C_{12}H_2Br_4NO_3Na + 2H_2O$.

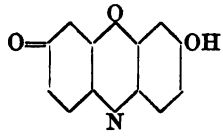
Bei der Reduktion von beiden Farbstoffen entsteht eine ungefärbte Substanz, das *Hydroresorufin*, das leicht an der Luft durch Oxydation zu Resorufin übergeht. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in Ggw. von Natriumacetat wurde die beständigere Triacetylverb., $C_{12}H_6NO_3(C_2H_3O)_3$, F. 216°, erhalten; demnach hat das Hydroresorufin die Zus. $C_{12}H_9NO_3$ und besitzt drei Hydroxylgruppen. Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der RAOULT'schen u. der BECKMANN'schen Methode ergab für das Triacetylderivat statt 341, wie berechnet, gegen 300. Bei der Destillation mit Zinkstaub giebt das saure Hydroresorufin reichliche Menge von *Diphenylamin*. Mit Resorufin vereinigt sich das Hydroresorufin zu einer wahrscheinlich chinhydronartigen Verbindung.

Betreffs der Konstitution der beiden Farbstoffe gehen Vff. von der Annahme aus, daß beim Resorufin, welches ja bei Einw. von Nitrosoresorcin auf Resorcin in schwefelsaurer Lsg. entsteht, wie überhaupt bei Einw. von Nitrosokörpern auf Amide und Phenole, die Nitrosogruppe unter Abspaltung des Sauerstoffes in den Benzolkern des anderen Moleküls, und zwar in die Parastellung zu einer Hydroxylgruppe eingreift. Es entsteht, wenn man das Nitrosoresorcin als Oxychinonoxim auffaßt, zuerst das — unbeständige — Indophenol des Resorcins, nach dem Schema:



aus welchem durch Abspaltung von W. das Resorufin von der Konstitution I entsteht. Durch Behandlung mit reduzierenden Agenzien geht dasselbe in Hydroresorufin von Konstitution II über.

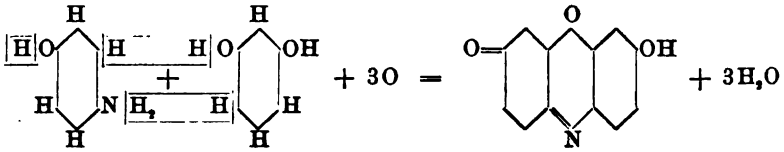
I.



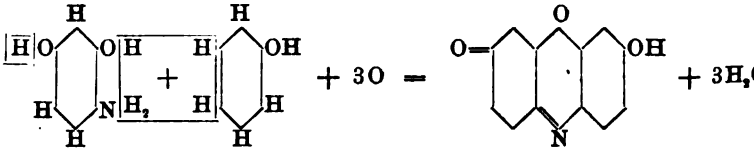
II.

$$HOC_6H_3{<}\overset{O}{\underset{NH}{>}}C_6H_3OH.$$

Mit dieser Konstitution des Hydroresorufins steht auch die darin nachgewiesene Existenz dreier durch Acetyl ersetzbares H-Atom in Einklang. Dafs das Resorufin in der That die ihm zugeschriebene Konstitution besitzt, geht auch daraus hervor, dafs es bei Oxydation einer Lsg. von gleichen Molekülen Paraamidophenol und Resorcin in konz. $H_2SO_4$ mit Braunstein und bei Oxydation von Mischungen von unsymmetrischem Amidoresorcin mit Phenol entsteht, also:

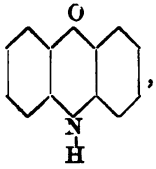


und



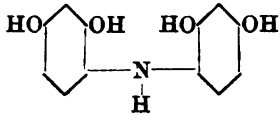
Die chromophore Gruppe ist im Resorufin der Chinonimidrest, $O{=}C_6H_4{=}N-$, und nicht das Phenoxazin Formel III:

III.

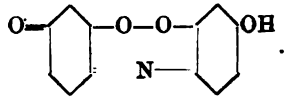


von dem Bernthsen (**87**. 656) annimmt, dafs es zu den Chromogenen gehört; dafs diese Ansicht falsch ist, geht daraus hervor, dafs das Hydroresorufin, das Dihydroxylderivat des Phenoxazins, farblos ist. Für das Resazurin liefs der Mehrgehalt von einem Atom Sauerstoff gegen das Resorufin vermuten, dafs es ein hydroxyliertes Resorufin sei; dagegen spricht aber, dafs es nur einsäurige Salze und nur ein Monoacetylderivat und einen Monoäthyläther giebt. Vielleicht bildet sich aus Resorufin durch nascierenden Wasserstoff erst Tetraoxydiphenylamin von Formel IV, aus welchem durch Anhydridbildung Hydroresorufin von Formel II, und schliefslich durch Oxydation Resazurin von Formel V hervorgeht.

IV.

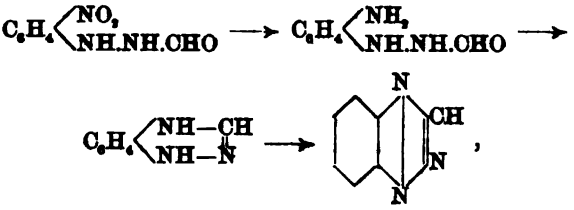


V.



(B. **22**. 3020—38. Basel.) Bodländer.

**Aug. Bischler**, *Über o-Nitrophenylhydrazin.* (Vorl. Mitteil. **89**. I. 318.) Das aus o-Nitranilin in typischer Rk. erhaltene Hydrazin; die Formylverb. geht bei der Reduktion in α-Phentriazin über, wahrscheinlich nach:



doch sind die Zwischenprodd. nicht faßbar.

*o-Nitrophenylhydrazin*, $C_6H_7N_3O_2$, ziegelrote Nadeln aus Bzl., F. 90°, wl. in k. A. und Bzl., weniger in h. A., ll. in w. A., Ä., Bzl., zll. in h. W., wl. in Lg., $(C_6H_7N_3O_2)_2H_2SO_4$, fleischrote Nädelchen, zll. in h. W., ll. in h. A., verd. $H_2SO_4$, unl. in Ä. und Bzl.; *Benzyliden-o-nitrophenylhydrazin*, $C_{13}H_{11}N_3O_2$, aus Benzaldehyd, dunkelrote Blättchen aus sd. Bzl., F. 186—187°, Formiat, $C_6H_4(NO_2).NH.NHCHO$, hellgelbe Nadeln aus A., F. 177°, ll. in h. W., sd. A., wl. in Ä. und Bzl., Acetat, $C_8H_{11}N_3O_2$, citronengelbe Nadeln aus A., F. 140—141°, ll. in h. Bzl., all. in sd. W. und zll. in h. W., Diacetat, $C_{10}H_{13}N_3O_4$, rötliche Prismen aus verd. A., ll. in h. W., h. A., h. Bzl., zll. in Eisessig, wl. in Ä., Benzoat, $C_{13}H_{11}N_3O_2$, strohgelbe Nadeln aus A., F. 166°, ll. in h. A., Ä., Bzl., wl. in k. A., unl. in W., Verb. aus Oxalsäure, $\begin{pmatrix}CO\\CO\end{pmatrix}$ : $(C_6H_6N_3O_2)_2$, gelbe Nadeln, l. in h. Anilin und Nitrobenzol; *α-Phentriazin* (s. o.), gelbe Nädelchen, F. 65—66°, ll. in w. W., durch Alkali daraus fällbar, ll. in w. Ä., k. A. und Bzl., K. 235—240°, flüchtig mit Wasserdampf, man erhält es aus der Formylverb. mit Na-Amalgam in alkoh. Lsg., u. durch Fraktionieren des nach Verdunsten des A. bleibenden Rückstandes; als Nebenprod. entsteht Phenyläthenyldiamidin und o-Phenylendiamin. *α-Phenmethyltriazin*, $C_9H_7N_3$, aus der Acetylverb. erhalten, F. 88—89°, zll. in W., k. Ä. Bzl., wl. in h. Lg., unl. in Alkali. Beide Triazine haben einen „alkaloidartigen" Geruch. (B. **22**. 2801—9. 11/11. [22/10.] 89. Zürich. Univ.-Lab.) WAGNER.

**Aug. Bischler** und **S. Brodsky**, *Über m-Nitro- und p-Brom-o-nitrophenylhydrazin.* In üblicher Weise aus m-Nitranilin und p-Brom-o-nitroanilin erhalten. Die Formylverb. des p-Brom-o-nitrophenylhydrazins kann zu einem Triazin reduziert werden, aus dem m-Nitrohydrazin konnte nur m-Phenylendiamin gewonnen werden.

Die Darst. von *p-Nitrophenylhydrazin* gelang nicht.

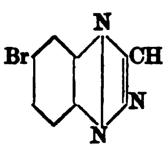
Die Darstellung zweier verschiedener Acetylbenzoylderivate des m-Nitrophenylhydrazins beweist, daß in der That das zweite Alkyl in die Amidogruppe tritt.

*m-Nitrophenylhydrazin*, $C_6H_7N_3O_2$, gelbe Nädelchen, F. 93°, wl. in k. A., ll. in w. A., wl. in sd. W., ll. in Eisessig und Chlf., $(C_6H_7N_3O_2)_2H_2SO_4$, gelbe Drusen, ll. in h. W. und Eisessig, wl. in sd. A., unl. in Ä. und Bzl.; Monacetat, $C_8H_{11}N_3O_2$, goldgelbe Blättchen, F. 145°, ll. in k. A., Ä., Eisessig, weniger in k. Bzl., all. in sd. W.; Diacetat, $C_{10}H_{13}N_3O_4$, braune viereckige Tafeln, F. 150°, all. in h. W. etc.; Benzoat, $C_{13}H_{11}N_3O_2$, gelbe Nädelchen, aus verd. A., F. 151°, ll. in A., Ä., Eisessig, h. Bzl., wl. in W.; Dibenzoat, $C_{20}H_{15}N_3O_4$, gelbliche Blättchen aus verd. Essigsäure, F. 153°, ll. in h. A. und Bzl., unl. in W.; *α*-Acetyl-*β*-benzoat, $C_6H_4(NO_2)N(COC_6H_5).NH.COH_3$, F. 137°, unl. in Bzl., wl. in h. Cumol, ll. in A. und Eisessig, aus dem Acetat mit Benzoesäureanhydrid.

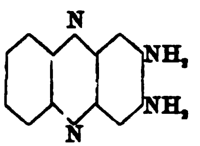
*m-Nitrophenylhydrazin*, $C_6H_4(NO_2).N(CO.CH_3).NH.CO.C_6H_5$, aus dem Benzoat, Nädelchen, F. 147°, ll. in w. A. und Eisessig, l. in sd. Bzl. und Cumol, sublimierbar;

*Acetyliden-m nitrophenylhydrazin*, $C_8H_9N_3O_2$, gelbe Krystalle aus verd. A., F. 98°, wl. in h. W., ll. in A., Bzl., Ä.; *Benzyliden-m-nitrophenylhydrazin*, $C_{13}H_{11}N_3O_2$, carminrote Nädelchen, F. 117—118°, wl. in h. A., ll. in h. Eisessig und Bzl., k. Ä.; *Aceton-m-nitrophenylhydrazin*, $C_6H_4(NO_2)NHN:C(CH_3)_2$, dunkelrote Nädelchen aus verd. A., F. 112°, wl. in h. W., ll. in w. A., Ä., Bzl., Eisessig; *Acetonphenon-m-nitrophenylhydrazin*, $C_6H_4(NO_2).NH.N:C(CH_3)C_6H_5$, dunkelrote Nädelchen, F. 160°, wl. in h. A., leichter in Bzl. und Ä.; *Monobenzil-m-nitrophenylhydrazin*, orangegelbe Nädelchen; F. 158°, wl. in h. A. und Ä., ll. in w. Bzl.; *m-Nitrophenylhizindioxyweinsäure*, orangegelb, F. 175°; *m-Nitrodiphenylhizindioxyweinsäure*, gelb, F. ca. 200° wie das vorige wl. in h. W., A., Bzl., Eisessig. Mit Acetessigester entsteht das Hydrazid $C_6H_4(NO_2).NH.N:C(CH_3).CH_2COOC_2H_5$, wl. in h. W., gelbrote Blättchen aus A., F. 117°, sonst ll.; *m-Nitrophenylsulfosemicarbazid*, $C_6H_4(NO_2).NH.NH.CS.NH.C_6N_5$, dunkelgelbe Krystalle, F. 146—147°, ll. in h. A., wl. in Bzl. und Eisessig.

*p-Brom-o-nitrophenylhydrazin*, $C_6H_3Br(NO_2).HH.NH_2$, dunkelrote Fasern aus Bzl., F. 130°, unl. in k. W., wl. in h. W., l. in k. A. u. Ä., ll. in h. Eisessig u. Bzl.; $(C_6H_6BrN_3O_2)_2H_2SO_4$, rötliches Pulver, wl. in k. A. und Bzl., ll. in h. W., A. und Eisessig; $C_6H_6BrN_3O_2.HCl$, gelblichrote Nädelchen, ll. in w. W.; $C_6H_6BrN_3O_2.COH$. Hellgelbe Nädelchen aus A., F. 191°, l. in A. und Bzl.; $C_6H_5Br.N_3O_2.CO.CH_3$, citronengelbe Nädelchen, aus Eisessig, F. 173°, wl. in k. Bzl. und Eisessig, l. in A.; $C_6H_5BrN_3O_2.CO.C_6H_5$, goldgelbe Blätter aus A., F. 185°, ll. in h. A., Ä., Bzl., wl. in k. A., Bzl., Ä.; $C_6H_4BrN_3O_2:CH.C_6H_5$, feuerrote Nadeln aus A., F. 207°; $C_6H_4BrN_3O_2:C(CH_3)C_6H_5$, feuerrote Nadeln, F. 148°; $C_6H_3Br(NO_2)NH.NH.CS.NH.C_6H_5$, gelbrote Nadeln, F. 160—164°, wl. in k. A., Eisessig, ll. in w. A. und Eisessig, weniger in Bzl. und Ä.; p-Brom-α-Phentriazin, siehe nebenstehende Formel, gelbe Nädelchen aus sd. W., wl in k. W., l. in h. W., sonst ll., *p-Brom-α-phenylmethyltriazin*, $C_8H_6BrN_3O$, goldgelbe Blättchen aus sd. W., F. 115°, wl. in k. W., ll. in h. W., in Ä., Bzl., A., Eisessig, beide Triazine riechen alkaloidartig. (B. **22.** 2809—18. 11/11. [22/10.] 89. Zürich. Univ. Lab.) WAGNER.



**R. Nietzki**, *Über die Bildung von Azinen aus o-Diaminen und Polyaminen.* Tetramidobenzol (**89.** I. 424) u. as-Triamidobenzol (**89.** I. 575) werden durch den Luftsauerstoff zu Tetramido- u. Triamidophenazin kondensiert. Es werden also zwei, bez. eine Amidogruppe eliminiert u. es geht daraus hervor, dafs die Kondensation in der Weise erfolgt, dafs 2 o-Amidogruppen in die Parastellen zu den Amidogruppen des anderen Moleküls eingreifen. Sind diese durch Amidogruppen etc. besetzt, so werden sie, wie oben, entfernt. Es gilt also dasselbe Gesetz wie für die Oxydation von p-Diaminen mit parafreien Monaminen. Auch ohne KEHRMANN's Beweis (**89.** II. 684) folgt daraus die Konstitution des Diamidophenazins aus o-Phenylendiamin (s. nebenstehende Formel). (B. **22.** 3039—40. 25/11. [14/11.] 89. Basel. Univ.-Lab.) WAGNER.



**Eduard Buchner**, *Acetylendicarbonsäureäther und Phenylhydrazin.* Unter beträchtlicher Wärmeentwickelung entsteht *Oxalessigesterphenylhydrazon*:

$$\begin{matrix} COOCH_3.C \\ ||| \\ COOCH_3.C \end{matrix} + \begin{matrix} N.NH.C_6H_5 \\ || \\ H \end{matrix} = \begin{matrix} COOCH_3-C{=}N.NH.C_6H_5 \\ | \\ COOCH_3-CH_2. \end{matrix}$$

Der Vorgang kann der Bildung von Aldehyd aus Acetylen an die Seite gestellt werden. Durch Erhitzen des Acetylendicarbonsäureesters mit konz. $H_2SO_4$ und Giefsen auf Eis etc. wird etwas Oxalessigester gebildet. Beim Verseifen des Hydrazons entsteht *1-Phenyl-5-pyrazolon-3-monocarbonsäure* (**89.** I. 668).

*Oxalessigdimethylätherphenylhydrazon*, $C_{12}H_{14}N_2O_4$, F. 118°, all. in sd. Methylalkohol, wl. in Ä., unl. in W., reduziert FEHLING'sche Lsg. auch nach dem Kochen mit HCl nicht. (B. **22**. 2929—32. 25/11. [11/11.] 89. München. Lab. der Akad. der Wissenschaften.) WAGNER.

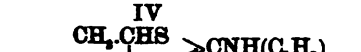
**B. Prager**, *Über aromatisch substituierte Pseudothioharnstoffe.* Um die Frage zu entscheiden, ob alkylierten Propylen-$\psi$-thioharnstoffen (vgl. GABRIEL **89**. I. 838 und B. **22**. 2989—91) die Formel I oder II zukomme,

wurde s-Allylphenylthioharnstoff mit HCl auf 100° erhitzt und dadurch in die isomere Verb. $C_{10}H_{12}N_2S$, F. 117°, umgewandelt; dieselbe charakterisiert sich als Basis, ihr Pikrat hat F. 154°, ihr Chloroplatinat bildet gelbe Kryställchen. Bei der Oxydation mit Kaliumchlorat u. HCl entsteht die Verb. $C_{10}H_{12}N_2SO_3$, ein gegen Säuren und Basen indifferenter Körper vom F. 192°, der sich bei Erhitzung mit roher HCl in Anilin und $\beta$-Methyltaurin (vgl. GABRIEL **22**. 2989—91) spaltet.

Demnach ist der Körper $C_{10}H_{12}N_2SO_3$ ein *n-Phenyl-β-methyltaurocarbaminsäureanhydrid*, und die aus Allylphenylthioharnstoff durch Erhitzen mit HCl hervorgegangene Verb. $C_{10}H_{12}N_2S$ ist *n-Phenylpropylen-ψ-thioharnstoff*. Zur Feststellung, ob demselben die Konstitution I oder II zukomme, wurde der Körper durch Behandlung mit Jodmethyl methyliert, und andererseits wurde aus Allylsenföl und Methylanilin der bisubstituierte Harnstoff $CH_2:CH.CH_2.NHCS.N<^{CH_3}_{C_6H_5}$ dargestellt u. durch Erhitzen mit HCl in die Verb. III übergeführt.

In beiden Fällen entstand derselbe als Basis charakterisierte Körper, dessen Pikrat gelbe Krystalle vom F. 125° liefert, u. dessen Chloroplatinat grofse orangerote Krystalle bildet, die bei 183—184° schmelzen u. schon 15° früher zu sintern beginnen. Es ist also bewiesen, dafs dem n-Phenylpropylen-$\psi$-thioharnstoff die Formel II zukommt. Dieser Schluſs wurde noch dadurch sicherer gemacht, dafs bei Oxydation des auf dem einen oder dem anderen Wege erhaltenen n-Phenylmethylpropylen-$\psi$-thioharnstoffs mit Kaliumchlorat und HCl und Spaltung des Oxydationsprod. mit roher HCl $\beta$-Methyltaurin, $CO_2$ und Methylanilin entstand, während, wenn der Körper eine der Formel I analoge Konstitution hätte, Dimethyltaurin neben $CO_2$ und Anilin hätte entstehen müssen.

Es wurde ferner aus o-Toluidin und Allylsenföl der *s-Allyl-o-tolylthioharnstoff*, F. 98°, dargestellt und durch Erhitzen mit roher HCl in *n-o-Tolylpropylen-ψ-thioharnstoff* von Formel IV übergeführt.

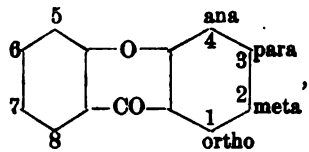


Die Basis bildet kleine rhombische Täfelchen vom F. 126°; ihr Pikrat hat F. 175—176°, ihr Chloroplatinat 177—178°. Bei Einwirkung von Jodmethyl entsteht der *n-o-Tolylmethylpropylen-ψ-thioharnstoff*, $C_{12}H_{16}N_2S$, dessen Jodhydrat F. 165—166° hat und der ein bei 295° sdd. Öl bildet; das Pikrat hat F. 137—138°, das Chloroplatinat zers. sich über 200°. Bei Oxydation der Base und Spaltung des Oxydationsprodukts entstand wiederum $\beta$-Methyltaurin, so dafs auch für das Tolylderivat eine der Formel II analoge Konstitution erwiesen ist.

Aus Allylsenföl u. $\alpha$-Naphtylamin wurde *s-Allyl-α-naphtylthioharnstoff*, F. 145°, erhalten; derselbe wird durch Erhitzen mit roher HCl in den isomeren *n-α-Naphtylpropylen-ψ-thioharnstoff*, $C_{14}H_{14}N_2S$, umgewandelt. F. der Base 134°, des Pikrats 192° und des Chloroplatinats 205—206°. (B. **22**. 2991—3001; Berlin. Laboratorium I.) BODLÄNDER.

**Jos. Reuland**, *Über Abkömmlinge des Diphenylins.* Durch Einw. von Diphenylin auf Bittermandelöl wurde *Dibenzylidendiphenylin*, $\begin{matrix}C_6H_4N{=}CHC_6H_5\\C_6H_4N{=}CHC_6H_5\end{matrix}$, F. 232—233° erhalten. In analoger Weise entstand aus Diphenylin und m-, p- und o-Nitrobenzaldehyd *Di-m-nitrobenzylidendiphenylin*, $\begin{matrix}C_6H_4N{=}CH.C_6H_4NO_2\\C_6H_4N{=}CH.C_6H_4NO_2\end{matrix}$, F. 184—185°, das p- und das o-Derivat, F. bezw. 208° und 145°. Aus Furfurol und Diphenylin entstand *Difurfuroldiphenylin*, F. 137°: Phtalsäureanhydrid liefert *Phtalodiphenylin*, F. 255—257°; $CS_2$ giebt *Sulfocarbodiphenylin*, $CS{<}\begin{matrix}NHC_6H_4\\NHC_6H_4\end{matrix}$, F. 238°. Wurde Diphenylin durch Zufügung von Natriumnitrit zu der salzsauren Lsg. diazotiert, und wurde die Tetrazoverb. zu alkal. Lsgg. von $\beta$-Naphtol, Resorcin oder Dimethylanilin gegeben, so bildeten sich Farbstoffe, die orange in verschiedenen Nuancen färben. Es entstehen so *Diphenylbisazo-β-naphtol*, $\begin{matrix}C_6H_4N{=}NC_{10}H_6OH\\C_6H_4N{=}NC_{10}H_6OH\end{matrix}$, F. 243—245°, *Diphenylbisazoresorcin* und *Diphenylbisazodimethylanilin*. Durch Erhitzen von salzsaurem Diphenylin mit Methylalkohol im zugeschmolzenen Rohre auf 180° entstand *Tetramethyldiphenylin*. Dasselbe wurde vom Diphenylin und dem vielleicht mit gebildeten Dimethyldiphenylin getrennt, indem durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid diese Basen acetyliert wurden. Nach Dest. der Essigsäure ging bei fraktionierter Dest. bei 333—345° u. 750 mm Druck das *Tetramethyldiphenylin*, $\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}$, als hellgelbes Öl über, welches schon nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrte. Bei Umkrystallisation aus absolutem A. wurden grofse monokline Krystalle (Siweh), die aber wegen abgerundeter Kanten nicht meſsbar waren, erhalten. Die Krystalle geben ein eigentümliches Leuchten mit blauem Licht, beim Brechen und Reiben im Dunkeln, Tribolumineszenz, und auſserdem Photolumineszenz (Wiedemann); F. 51—52°, des Pikrats 199—200°. Durch Behandlung mit 2 Mol. Jodmethyl entsteht das *Monojodmethylat*, $\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}.CH_3J$, F. 184°, mit 4 Mol. Jodmethyl das *Dijodmethylat*, F. 196°. Wird die Tetrazoverb. des Diphenylins nach der Sandmeyer'schen Vorschrift in eine Lsg. von Kupfercyanür in Cyankalium eingetragen, so bildet sich das *Diphenyl-o-p-dicyanid*, $\begin{matrix}C_6H_4CN(o)\\C_6H_4CN(p)\end{matrix}$; dasselbe wurde aus dem Reaktionsprod. durch Ä. ausgezogen u. durch Behandlung mit Tierkohle in alkoh. Lsg. gereinigt; F. 152—153°. Durch mehrstündiges Kochen des Dicyanids mit Kalilauge entsteht das Kalisalz der *Diphenyl-o-p-dicarbonsäure*. Die Säure krystallisiert aus A. in weiſsen Krystallblättchen vom F. 251—252°, ihr Silbersalz ist wasserfrei u. hat F. 335—237°. Auſser dieser o-p-Säure sind bis jetzt folgende Diphenyldicarbonsäuren bekannt: die Diphensäure (o-o-), F. 228°, die Isodiphensäure (o-m-), F. 216° u. die Diphenyldicarbonsäure (p-p-) aus Benzidin. (B. **22**. 3011—19.) Bodländer.

**C. Gräbe**, *Über die Euxanthongruppe*, Das *Diphenylenketonoxyd* (K. 349—350° bei 730 mm), die Muttersubstanz der Euxanthongruppe, erhält vom Vf. zur Vereinfachung der Nomenklatur seiner zahlreichen Derivate den Namen *Xanthon*. Die Konstitution desselben ist:




wobei die glatte Bildung des Xanthons aus Phenylsalicylsäure, $C_6H_4(OC_6H_5)(CO_2H) = C_{13}H_8O_2 + H_2O$, ferner die Bildung von Diphenylenmethanoxyd, $C_6H_4{<}\begin{matrix}O\\CH_2\end{matrix}{>}C_6H_4$ (F. 100,5°), beim Erhitzen von Xanthon mit Jodwasserstoff oder Zinkstaub, und ferner die Bildung eines Dioxybenzophenons bei Einw. von Kali- oder Natronhydrat auf

Xanthon gegen eine laktonartige Bindung sprechen. Hinsichtlich der Bezeichnung der Monosubstitutionsprodd. schlägt Vf. analog wie beim Chinolin die Namen ortho, meta, para, ana (s. o.) vor, bei Disubstitutionsderivaten sind die Stellungen durch die Zahlen 1—8 (s. o.) auszudrücken. Das als Ausgangsmaterial benutzte Indischgelb wird aus dem Harn von Kühen gewonnen, welche die Blätter des Mangobaumes als Futter erhalten. Dasselbe kommt als Piuri, Indian Yellow, jaune indien von Monghyr, Stadt in Bengalen, aus in den Handel und besteht aus runden Kugeln, die innen schön gelb, außen braun oder schmutzig dunkelgrün sind. Das Piuri hat einen an Harn erinnernden Geruch und enthält in den unzersetzten Teilen nur Euxanthinsäure als Magnesium- oder Calciumsalz, in den zersetzten Teilen dagegen Euxanthon in beiden Formen. Piuri ist folgendermaßen zusammengesetzt: 51,0% Euxanthinsäure, 1,5% Kieselsäure und Thonerde, 4,2% Magnesium, 3,4% Calcium und 39,0% W. und flüchtige Substanzen. Je nach dem Gehalt an Euxanthinsäure bringen LEFRANC u. Co. in Paris verschiedene Sorten A bis G von jaune indien in den Handel (A Frs. 300 per Kilo, G Frs. 50 per Kilo), wobei die Sorte A gar kein Euxanthon, die Sorte G neben 33—34% Euxanthinsäure 34% Euxanthon enthält.

Hinsichtlich der Gewinnung des Piuri sei noch erwähnt, daß der gelbe Stoff sich beim Erhitzen des Harns ausscheidet, der dann nach dem Durchpressen durch ein Stück Zeug geformt und getrocknet wird. Außer diesem animalischen Piuri kommt noch eine weniger geschätzte mineralische Ware von London aus in den Handel. — Aus einer guten Sorte des rohen Indischgelb erhielt Vf. durch Ausziehen mittels verd. Salzsäure, Behandeln des Rückstandes mit kohlensaurem Ammoniak und Ausfällen mit Salzsäure sofort reine *Euxanthinsäure*, $C_6H_3(OH)<^{O}_{CO}>C_6H_3-O-CH(OH)(CHOH)_4.CO_2H$ (F. 156—158° unter Zers., hellgelber, krystallin. Körper), welche die Carboxylgruppe der Glykuronsäure und eines der beiden Hydroxyle des Euxanthons unverändert enthält. Die Euxanthinsäure zerfällt mittels Schwefelsäure in Euxanthon und Glykuronsäure nach der Gleichung: $C_{19}H_{18}O_{11} = C_{13}H_8O_4 + C_6H_{10}O_7$, und geht beim Freiwerden der Glykuronsäure der Atomkomplex $CH(OH)_2$ in die Aldehydgruppe über, woraus sich erklärt, daß die Euxanthingruppe FEHLING'sche Lsg. nicht reduziert und sich mit Phenylhydrazin nicht verbindet, was beides bei der in Freiheit gesetzten Glykuronsäure der Fall ist. Bei Einw. kohlensaurer Salze wird in der Euxanthinsäure nur ein Atom Wasserstoff ersetzt, während starke Alkalien wegen der Hydroxylgruppen der Glykuronsäure metallreichere Salze bilden können. — Vom *Xanthon* (s. o.), welches außer aus Phenylsalicylsäure und Schwefelsäure durch Destillation des Einwirkungsprod. von Essigsäureanhydrid auf Salicylsäure oder durch Destillation aus Salol gewonnen wird, wobei in letzterem Falle die Vorgänge nach folgenden drei Gleichungen verlaufen:

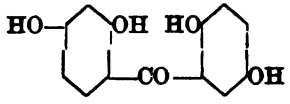
1. $C_6H_4(CO_2C_6H_5)(OH) = C_6H_4(CO_2H)(OC_6H_5)$ (Phenylsalicylsäure)
2. $C_6H_4(CO_2H)(OC_6H_5) = C_6H_4<^{O}_{CO}>C_6H_4 + H_2O$
3. $C_6H_4(CO_2C_6H_5)(OH) = 2C_6H_5OH + CO_2$,

wurden vom Vf. und anderen Forschern folgende Derivate dargestellt:

a. Monobromxanthon (F. 125—129°, Nadeln). b. Dibromxanthon (F. 212—212,5°, farblose Nadeln), Brom in den Stellungen 2,7. c. $\alpha$-Dinitroxanthon (F. 190°, gelbe Nadeln). d. $\beta$-Dinitroxanthon (F. 260°), 2,4- oder 2,5- oder 2,7-Derivat. e. $\alpha$-Diamidoxanthon (F. 209°, gelbe Nadeln), liefert mittels Salzsäure bei 230—260° einen dem Euxanthon ähnlichen Körper (F. 229°, hellgelbe Nadeln). f. $\beta$-Diamidoxanthon (2,4—2,5- oder 2,7-Derivat) (F. über 300°), liefert nach Eliminierung des Stickstoffs einen dem Euxanthon gleich zusammengesetzten Körper. g. *Oxyxanthon (meta)*,

$C_6H_4<^{O}_{CO}>C_6H_3.OH$ (F. 146°) erhalten sowohl durch Erhitzen von Salicylsäure und Resorcin mit Chlorzink (MICHAEL), als auch entsprechend der Euxanthonsäure (**89.** II. 182) durch Erwärmen von Salicylsäure und β-Resorcylsäure mit Essigsäureanhydrid, und befindet sich daher das Hydroxyl in der Stellung 3.

Das Oxyxanthon ist indifferent gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin, wird mittels Zinkstaub wie Xanthon und Euxanthon reduziert und läßt sich beim Schmelzen mit Natronhydrat bei 250—270° in das Trioxybenzophenon (F. 133°, MICHAEL) überführen. — (*Euxanthon* (F. kor. 240°), welches nach seinem Verhalten gegenüber Salpetersäure (Bildung von Styphninsäure $C_6H[NO_2]_3[OH]_2$ [F. 176°]) und gegenüber Schmelzen mit Kalihydrat (Bildung von Hydrochinon und Resorcin in annähernd gleichen Mengen) und nach seiner Synthese aus Hydrochinoncarbonsäure und β-Resorcylsäure (**89.** II. 182) sich als 2,6-Dioxyxanthon erwies, erhält man aus dem jaune indien G nach dem Ausziehen der Euxanthinsäure mittels kohlensauren Ammoniaks durch Lösen des Rückstandes in Natronlauge und Fällen mit Salzsäure. Den Rest an Euxanthon erhält man dann durch Zersetzen der ausgezogenen Euxanthinsäure mittels konz. Schwefelsäure. Das künstliche Euxanthon, welches durch Erhitzen von β-Resorcylsäure (5 g), Hydrochinoncarbonsäure (6 g) und Essigsäureanhydrid (12 g) erhalten wurde, ist mit dem natürlichen identisch. Mit Kalihydrat bis auf 260—270° erhitzt, erhält man aus Euxanthon die *Euxanthonsäure* (F. 200 bis 202° unter W.-Abspaltung und Bildung von Euxanthon), welche folgende Konstitution besitzt:

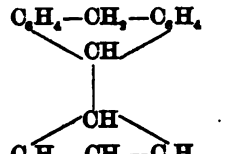


also ein Tetraoxybenzophenon ist und in Hydrochinon und Resorcin zerfällt. Von Isomeren des Euxanthons sind dargestellt a. das *β-Isoeuxanthon* (2,4—2,5 — oder 2,7 —) aus Dinitroxanthon, (Diacetylderivat F. 175°, farblose Nadeln). b. 3,6 — *Isoeuxanthon* (F. kor. 245 bis 246°), durch Erhitzen von Resorcylsäure (1 Tl.) und Essigsäureanhydrid (1 Tl.) (BISTRZYCKI und v. KOSTANECKI). Schließlich giebt Vf. eine Übersicht über die Xanthonderivate. (A. **254.** 265—303. 31/10. [30/7.] 89. Genf. Chem. Univ. Lab.)

WACHTER.

**Hermann Sachse**, *Über einige Derivate des Dianthryls.* Dianthryl in Chlf. gelöst und mit Chlorgas behandelt, ergab das *Dichlordianthryloktochlorid*, $C_{28}H_{16}Cl_{10}$, welches sich leicht unter HCl-Abspaltung zers. Übergießt man dieses Chlorid mit absol. A. und alkohol. Kalilauge, so färbt sich die Fl. blutrot und geht beim Erhitzen in die grüngelben Säulen des bei 308—310° schm. *Hexachlordianthryls*, $C_{28}H_{12}Cl_6$, über. Brom verwandelt das Dianthryl in *Dibromdianthryloktobromid*, $C_{28}H_{16}Br_{10}$, welches etwas beständiger als die analoge Chlorverb. ist und ebenfalls mit alkoh. Kali in *Hexabromdianthryl*, $C_{28}H_{12}Br_6$, übergeht.

*Dinitrodianthryl* wurde mit rauchender HCl (1,19) auf 180° erhitzt und dabei *Dichlordianthryl*, $C_{28}H_{16}Cl_2$, erhalten; Brom erzeugte die analoge Dibromverb. Wird Dianthryl mit Natriumamalgam behandelt, so entsteht *Dianthryltetrahydrid*, $C_{28}H_{22}$, F. 248—249°, von der Konstitution:



Brom führt die Verb. in Dibromanthracen über. Um zu einem Anthramin zu gelangen, stellte sich Vf. das Diamidodianthryl (GIMPEL, **87.** 1292) dar und erhitzte dasselbe mit P und HJ; es wurde aber nur Anthracendihydrür dabei gewonnen.

Wird Dianthryl mit konz. $H_2SO_4$ behandelt, so entsteht die Dianthryltrisulfosäure, deren Bariumsalz die Zus. $[C_{28}H_{15}(SO_3)_3]_2Ba_3$ besitzt. (Diss. Berlin. [27/7. 1889.] Techn. Hochsch.)

PROSKAUER.

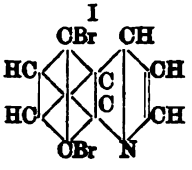
**Lorenz Lucas**, *Die höchsten Hydrüre von Anthracen und Phenanthren.* GRÄBE und LIEBERMANN beschrieben ein Anthracenhexahydrür, bei dessen Darst. sie ein öliges Prod. erhielten, welches sie nicht näher studieren konnten. Vf. hat die Unters. desselben aufgenommen. Durch Erhitzen von Anthracen mit rotem Phosphor u. Jodwasserstoffsäure vom K. 127° auf 250° wurde zunächst eine bei 87—88° schm. Verb. erhalten, die, in derselben Weise weiter behandelt, zwei Prodd. ergab, ein festes und ein flüssiges. Ersteres schm. bei 89°, siedete bei 277,5° und war *Anthracenperhydrür*, $C_{14}H_{24}$; dasselbe sublimiert schon unter 100° und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Wurde bei obiger Rk. noch W. hinzugefügt, so entstand neben einer flüssigen Verb. das *Anthracenoktohydrür*, $C_{14}H_{18}$, F. 60°, K. 295°. Die beiden erwähnten flüssigen Prodd. waren *Anthracendekahydrür*, $C_{14}H_{20}$, $D_4^{20}$. 0,9884, K. 280°. Fügt man dem Phosphor und HJ noch mehr W. (3 g auf 1,5 g Anthracen, 3 g HJ (D. 1,7), 1,8 g rot. P) hinzu, so erhält man nur das Anthracendihydrür. Die obigen Verbb. wurden über rotglühende Bimssteinstücke geleitet, wobei sie in Anthracen übergingen, bei schwacher Rotglut blieben die Hydrüre zum großen Teile unzers. Der Übergang in Anthracen vollzieht sich noch glatter, sobald man glühenden Zinkstaub anwendet. Faßbare Bromverbb. erhielt Vf. aus den Hydrüren nicht, rauchende $HNO_3$ war auf das Perhydrür ohne Einw., das Dekahydrür ergab einen gelben, schwer zu behandelnden Nd., und ebenso verhielt sich das Oktohydrür, wenn die beiden letzteren mit konz. $H_2SO_4$ und rauchender $HNO_3$ behandelt wurden. Konz. $H_2SO_4$ ergab nur beim Oktohydrür ein analysierbares Prod., dessen Ba-Verb. die Zus. $(C_{14}H_{17}SO_3)_2Ba + 1$ aq. besaß. Oxydationsmittel ($CrO_3$ + Eisessig, $KMnO_4$) waren ohne Resultat beim Perhydrür; das Dekahydrür lieferte mit $K_2CrO_4$ + verd. $H_2SO_4$ Anthrachinon neben einem nicht näher ermittelten Körper; Kaliumpermanganat oxydierte das Dekahydrür zu Phtalsäure. Das Oktohydrür gab mit $CrO_3$ + Eisessig Anthrachinon.

Das Phenanthren konnte ebenfalls mit rotem P und HJ in *Phenanthrenperhydrür*, $C_{14}H_{24}$, $D_4^{20.5}$. 0,9312, K. 268—275°, F. ca. —3°, umgewandelt werden; $CrO_3$ + Eisessig oxydierte auch diese Verb., wie das Anthracenperhydrür, zu einem sauren Körper, der nicht Phenanthrenchinon war. Wird Phenanthrenchinon mit P und HJ reduziert, so gewinnt man dasselbe Perhydrür. Interessant ist die Umlagerung des Phenanthrenperhydrürs in Anthracen, sobald man es über erhitzten Zinkstaub leitet. (Diss. Berlin. [12/8. 1889.] Lab. d. techn. Hochsch.) PROSKAUER.

**G. Bertoni**, *Untersuchung über die Konstitution des Santonins.* Vf. betrachtet dasselbe als Derivat des Anthracens. Er hat dasselbe der Einw. von Phosphorsäureanhydrid oder von saurem schwefelsaurem Kali unterworfen u. unter den Reaktionsprodd. eine gut krystallisierende, bei 116° schm. und im trockenen $CO_2$-Strome bei 135° sublimierende Substanz gefunden. Diese gehört nach ihren chemischen Eigenschaften, der blauen Fluorescenz im flüssigen Zustande und nach ihrer Alkalinität der Anthranolgruppe an. (Soc. helvét. des sc. nat. [9/10.*]; AGen. **22**. 364. 15/10. 89.) SACHSSE.

**Ad. Claus** und **C. Geisler**, *Zur Kenntnis der Dibromchinoline.* Das o-ana-Dibromchinolin (Formel I) aus dem entsprechenden Dibromanilin schon von METZGER (A. **146**. 32) dargestellt, hat F. 127—128°; das Hydrochlorat hat F. 190—192°. Mit Jodmethyl entsteht kein Additionsprodd. Durch Nitrierung entsteht ein bei 155° schm. Nitro-o-ana-dibromanilin, dessen salzsaures Salz bei 228° schm., und dessen Platindoppelsalz oberhalb 300°, ohne zu schmelzen, Zers. erleidet. Durch Reduktion der Nitroverb. mit Zinnchlorür und HCl entsteht Amido-ana-Dibromchinolin, $C_9H_4Br_2(NH_2)N$, F. 156°, und daraus durch Ersetzen der Amidogruppe mittels Brom Tribrom-

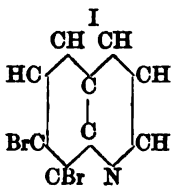
I



chinolin, F. 174°, verschieden von einem durch direktes Bromieren von o-ana-Dibromchinolin erhaltenen Tribromid von F. 115°. Das o-p-Dibromchinolin wurde aus o-p-Dibromanilin, F. 79,5°, in farblosen kleinen Nadeln vom F. 101° erhalten; es bildet mit Säuren Salze, aber mit Jodmethyl kein Additionsprod. Beim Nitrieren entsteht ana-Nitro-o-p-Dibromchinolin, F. 162°, das durch Reduktion in das bei 184° schm. ana-Amido-o-p-dibromchinolin übergeht. Das m-ana-Dibromchinolin bildet bei 110° schmelzende Nadeln, das Hydrochlorat hat F. 158°. m-p-Dibromchinolin entsteht neben p-ana-Dibromchinolin durch Chinolisierung des aus m-Bromacetanilid erhaltenen m-p-Dibromanilins. Letzteres bildet bei 124° schm. Nadeln und ist dadurch charakterisiert, daſs es sowohl aus dem ana-Bromchinolin (vgl. Claus u. Vis, nachstehendes Referat) als aus p-Bromchinolin (vgl. Claus und Zuschlag) dargestellt worden ist. Dadurch ist auch die Struktur des anderen Körpers vom F. 95° als m-p-Dibromchinolin gegeben. (Jpr. **40**. 375—82. Freiburg im Br.) Bodländer.

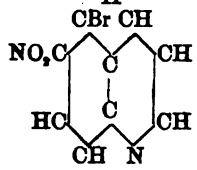
**Ad. Claus** und **G. N. Vis**, *Über o-m-Dibromchinolin und einige Derivate des m-Bromchinolins und des ana-Bromchinolins.* Das von den Vff. früher (**89**. I. 105) beschriebene o-Nitro-m-bromchinolin, F. 192°, geht bei Reduktion durch Zinnchlorür in die entsprechende Amidoverb. über; kleine, bei 62° schm Kryställchen, ll. in h. A., Ä., Chlf., wl. in h. W. Die Lagg. in Säuren sind intensiv rot gefärbt, ein Überschuſs von Alkali macht die Farbe verschwinden. Durch Diazotieren und Umsetzen des Diazosulfates mit Kupferbromür wurde ein Dibromchinolin vom F. 112° erhalten, welches mit keinem der fünf bekannten benzolseitig zweifach bromierten Chinoline identisch ist (vgl. Claus und Geisler, vorstehendes Referat). Da die Oxydation des ihm zu Grunde liegenden Nitrobromchinolins mit Kaliumpermanganat nur Pyridincarbonsäure geliefert hatte, war bewiesen, daſs die Substitution beider Bromatome auf der Bromseite statt fand, und es bleibt für das bei 112° schm. Dibromchinolin nur die Konstitution I eines o-m-Dibromchinolins übrig. In geringer Menge entsteht dasselbe auch beim Erhitzen einer aus m-Dibromchinolin entstehenden m-Bromchinolin-o-sulfosäure mit Bromkalium.

I



Zur Reindarstellung des früher beschriebenen ana-Bromchinolins eignet sich am besten Überführung in das Oxalat, F. 143°, und Umkrystallisieren aus A.; Schmelzpunkt der reinen Base ist nicht, wie früher angegeben, 48°, sondern 52°. Das bei ihrer Nitrierung entstehende Nitroderivat, F. 146°, ist ein p-Nitro-ana-Bromchinolin von der Konstitution II. Es hat nur noch sehr schwach basische Eigenschaften und giebt kein Additionsprod. mit Jodmethyl. Durch Reduktion entsteht die Amidoverb., F. 105°, welche durch successives Diazotieren und Umsetzen mit Kupferbromür in p-ana-Dibromchinolin, F. 124°, übergeht. (Jpr. **40**. 382—87. Freiburg i. Br.) Bodländer.

II



**Ad. Claus** und **Ad. Welter**, *Über gebromte Derivate des Chinolins.* Metzger (B. **17**. 190) hatte angenommen, daſs das durch Einw. von Brom auf die wss. Lsg. von Chinolinchlorhydrat erhaltene $\alpha$-Dibromchinolin mit dem synthetisch dargestellten o-ana-Dibromchinolin identisch sei. Vff. erhielten aber bei Einw. von Brom auf $\gamma$-Bromchinolin in, wenn auch geringer Menge, ein mit dem $\alpha$-Dibromchinolin durchaus übereinstimmendes Prod. vom F. 130°. Es ist also nicht wahrscheinlich, daſs dasselbe ein benzolseitig zweimal bromiertes Chinolin ist, da sonst ein Ortswechsel des $\gamma$-ständigen Bromatomes angenommen werden müſste. Als Hauptprod. entsteht übrigens bei dieser Rk. ein bei 169° schm. Körper, der aber ein Tribromchinolin ist,

und nicht, wie früher (87. 1506) angegeben, ein Dibromchinolin vom F. 166°. Von dem o-ana-Dibromchinolin, wie von allen benzolseitig bromierten Dibromchinolinen, ist sowohl der METZGER'sche, als das aus γ-Bromchinolin vollständig verschieden, stimmt aber mit dem durch Weiterbromieren aus p-Bromchinolin erhaltenen Dibromchinolin überein, ist also ein p-γ-Dibromchinolin. Das salzsaure Salz hat F. 185°, das Nitrat 158°, das Chloroplatinat schm. weder, noch zers. es sich bei 300°. Das pγ-Dibromchinolin bildet, im Unterschiede von dem o-ana-Dibromchinolin, ein Jodmethylat, welches nicht schm., sondern bei höherer Temperatur unter Zerlegung verdampft.

Es ist wahrscheinlich, daſs die weitere Bromierung der benzolseitig monobromsubstituierten Chinoline immer nur in γ-Stellung eintritt. Für das ana-Bromchinolin ist dies dadurch bewiesen, daſs man durch Bromierung von ana-, wie von γ-Bromchinolin (vgl. 89. I. 631) immer zu demselben ana-γ-Dibromchinolin, F. 86°, gelangt. Dessen Hydrochlorid hat F. 183°, das Nitrat hat F. 147°. Mit Jodmethyl entsteht das Jodmethylat, welches sich bei 250° schwärzt und bei 253° schm.; dasselbe giebt mit Chlorsilber ein Chlormethylat.

Bei Bromierung von m-Bromchinolin entsteht ein bei 126—127° schm. Dibromchinolin, welches mit keinem der nur benzolseitig bromierten Dibromchinoline identisch ist, also ein Bromatom im Pyridinkern enthalten muſs und wahrscheinlich ein mγ-Dibromchinolin ist. Das Nitrat hat F. 178°, das Jodmethylat F. 271°. (Jpr. 40. 387—95. Freiburg i. Br.) BODLÄNDER.

**O. Doebner u. J. Peters**, *Über α-Cinnamenylcinchoninsäure und α-γ-Chinolindicarbonsäure.* Zimmtaldehyd u. Brenztraubensäure wurden mit Anilin kondensiert, die gebildete *α-Cinnamenylcinchoninsäure* giebt mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung glatt *α-γ-Chinolindicarbonsäure* und Benzoësäure:

$$C_6H_5NH_2 + C_6H_5.C{:}CH.CHO + CH_3.CO.COOH = C_6H_4{<}\begin{matrix}N{=}C.CH{:}CH.C_6H_5\\ C{=}CH\\ COOH\end{matrix} + 2H_2O + H_2$$

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}N{=}C{:}CH{:}CH.C_6H_5\\ C{=}CH\\ COOH\end{matrix} + O_4 = C_6H_4{<}\begin{matrix}N{=}C.COOH\\ C{=}CH\\ COOH\end{matrix} + C_6H_5.COOH$$

*α-Cinnamenylcinchoninsäure*, $C_{19}H_{15}NO$, durch allmähliche Zugabe des in A. gel. Anilins zur alkoh. Lsg. von Zimmtaldehyd u. Brenztraubensäure u. folgendes 4—5stündiges Kochen auf dem Wasserbade, gelbe Nadeln, F. 294° u. Zers., Ausbeute 10 g aus 50 g Brenztraubensäure, unl. in W., wl. in Ä., k. A., Bzl., Chlf., PAe., k. Eisessig, besser in h. A., $(C_{19}H_{12}NO_2)Mg$, gelbe Nadeln aus W., $C_{19}H_{14}NO_2Ag$, weiſse Flocken, die Säure entsteht auch in äth. Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur, dann aber neben einem indifferenten Körper, $C_{24}H_{20}N_2O$, gelbliche Nadeln aus h. Eisessig, F. 194°, swl. in A. u. Ä. Bei der Dest. geht die Säure in das *α-Cinnamenylchinolin (Benzylidenchinaldin* (H. III. 865) über. *α-γ-Chinolindicarbonsäure* (s. o.) Nadeln aus h. W., F. 246° u. Zers., wl. in k. W., A., Ä., unl. in Bzl., Chlf., PAe., l. in h. Amylalkohol, $C_{11}H_5NO_4Ca$, Nadeln wl. in W., $C_{11}H_5NO_4Cu + H_2O$, blaugrüner Nd., $C_{11}H_5NO_4Ag$, weiſser Nd. (B. 22. 3006—11. 22/11. [2/11.] 89. Halle. Univ.-Lab.) WAGNER.

**Alb. Colson**, *Eine Anwendung der Thermochemie.* Vf. zeigt auf thermochemischem Wege die Verschiedenheit der basischen Funktionen in einem mehrbasischen Alkaloide, dem Nicotin. Die Neutralisation der zweiten Basicität desselben mit Salzsäure oder Schwefelsäure entwickelt weniger Wärme, als die der ersten. Hieraus werden noch folgende Schlüsse abgeleitet. Man weiſs, daſs das Nicotin energisch Lackmus bläut. Aber nach einem von BERTHELOT ausgesprochenen Satze kann das

Nicotin nur durch seine erste Basicität wirken, weil die zweite einen zu schwachen thermischen Wert hat. Bestimmt man also das Nicotin alkalimetrisch, so giebt die Endreaktion mit Lackmus nur die Hälfte der angewandten Base an. Vf. erläutert dies an einem Beispiele, dem Nicotinchlorhydrat-Zinnchlorür, $C_{10}H_{14}N_2.H_2Cl_2 + 2SnCl_2 + H_2O$. Man darf hoffen, mit Hilfe der Thermochemie weiter in die Konstitution des Nicotins einzudringen, aber man muſs zu diesem Zwecke weitere vergleichende Angaben haben. Aus diesem Grunde hat Vf. noch einige Verss. über die Lösungswärme von Pyridin und Piperidin angestellt. (Cr. **109**. 743—45. [11/11.* 89.].) SACHSSE.

**G. Bertoni**, *Fluorhydrate organischer Basen.* Vf. hat die Fluorhydrate von Pyridin und Piperidin etc. dargestellt. Er zeigt auch die Existenz eines Fluorhydrats von Hydroxylamin an, welches man durch doppelte Zers. zwischen dem Chlorhydrat und Fluorsilber erhält. Es ist ein im monoklinen System schön krystallisierendes Salz, welches in prachtvollen Blättchen sublimiert, die nicht zerfliefslich und in W. l., in A. unl. sind. Das Salz schm. bei 45° und bildet leicht übersättigte Lgg. (Soc. helvét. des sc. nat. [9/10.*]; AGen. **22**. 365. 15/10. 89.) SACHSSE.

**W. Roser**, *Untersuchungen über das Narkotin* (5. Abhandl.). Die früher (**89**. I. 132) für *Cotarnin* aufgestellte Formel, $C_8H_9O_2{<}^{CHO}_{CH_2—CH_2—NH(CH_3)}$, fand durch die neueren Unterss. nicht nur ihre volle Bestätigung, sondern es gelang auch, die Konstitution des in demselben und der Cotarnsäure vorhandenen Radikals $C_8H_9O_2$ aufzuklären. Die Resultate dieser Unterss. wurden vom Vf. der Hauptsache nach auf der Naturforscherversammlung in Heidelberg vorgetragen und wird auf C. **89**. II. 571 und 572 verwiesen. Aufklärung gab eine Reihe von Umwandlungen, welche vom Hydrocotarnin, resp. Cotarnin aus bis zur Gallussäure führte. Diese Reihe ist:

*Hydrocotarnin*: $C_8H_9O_2{<}^{CH_2—N(CH_3)}_{CH_2—CH_2}$.

*Cotarnin*: $C_8H_9O_2{<}^{CHO}_{CH_2—CH_2—NH(CH_3)}$.

*Cotarnmethinmethyljodid*, $C_8H_9O_2{<}^{CHO}_{CH_2—CH_2—N(CH_3)_3J}$.

*Cotarnon*: $C_8H_9O_2{<}^{CHO}_{CH=CH_2}$.

*Cotarnlakton*: $C_8H_9O_2{<}^{COO}_{CH—CH_2.OH}$.

*Cotarnsäure*: $C_8H_9O_2{<}^{CO_2H}_{CO_2H}$.

*Methylmethylengallussäure*: $C_8H_7O_2—CO_2H$.

*Gallussäure*: $C_6H_2(OH)_3.CO_2H$.

Die Umwandlung des Cotarnins in ein *Cotarninoxim*. $C_{12}H_{15}NO_3(NOH)$, (F. 165° bis 168° unter Zers., Prismen), *Benzoylcotarnin*. $C_{12}H_{14}NO_4(COC_6H_5).{}^1/_2H_2O$ (F. 122° bis 123°, weifse Nadeln), *Benzoylcotarninoxim*, $C_{19}H_{20}N_2O_5$ (F. 165—166°, spitze Krystalle), beweist die Anwesenheit eines Carbonyls und bestätigt die sekundäre Natur des Cotarnins. Für die Aldehydnatur des letzteren sprechen einerseits obige, in den Formeln ausgedrückte Beziehungen, andererseits die Bildung eines *Nitrils* aus dem Cotarnmethinmethylchlorid mittels Hydroxylamin:

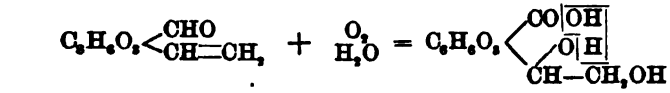
$$C_{14}H_{20}NO_4Cl + NH_2OH = C_{14}H_{19}N_2O_3Cl + 2H_2O,$$

welches Nitril beim Erwärmen mit Natronlauge nach der Gleichung:

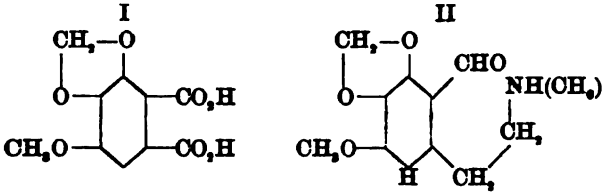
$$C_{14}H_{19}O_3N_2Cl = C_{11}H_9NO_3 + N(CH_3)_3 + HCl$$

in das *Cotarnonnitril*, $C_8H_7O_3(CN)(CH=CH_2)$ (F. 160°, weifse Nadeln), neben Tri-

methylamin und Salzsäure zerlegt wird. Das Vorhandensein der $CH{=}CH_2$-Gruppe in letzterer Verb. wird durch die Bildung des Cotarnonnitrildibromids, $C_9H_9O_3(CN)(CHBr{-}CH_2Br)$ (F. 140°), bewiesen, welche Gruppe daher auch im Cotarnon selbst sich befindet. Das aus dem Cotarnon durch Oxydation erhaltene *Coturnlakton* (F. 154°, Prismen), ist ein Oxylakton, welches dadurch entsteht, daſs der Aldehyd in die Säure übergeht, zwei Hydroxyle sich an den doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen anlagern und schlieſslich W. unter Laktonbindung austritt:

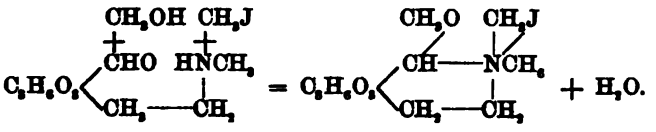


Derivate: a. *Cotarnlaktonsäure*, $C_9H_9O_3(CO_2H)(CH.OH{-}CH_2OH)$ (F. 90—100°, Blättchen), b. *Acetylcotarnlakton*, $C_{13}H_{13}O_7$ (F. 174°), c. *Benzoylcotarnlakton*, $C_{18}H_{14}O_7$ (F. 184°, Blättchen). Cotarnlakton wird mittels alkalischer Kaliumpermanganatlsg. zu *Cotarnsäure* oxydiert, welche nach der Methoxylbestimmung nach ZEISEL eine Methoxylgruppe besitzt, und da aus der Cotarnsäure beim Erhitzen mit Phosphor u. Jodwasserstoffsäure auf 150—160° *Gallussäure* (F. 230—240° unter Zers.) entsteht, so ist die *Cotarnsäure* eine *Methylmethylengallocarbonsäure* I:

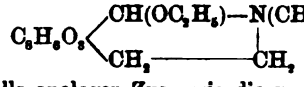


Das *Cotarnin* erhält dann die Formel eines *Methylmethylenpyrogallocarbonaldehyd-o-β-äthylmethylamins* II. Bezüglich des Überganges des Bromcotarninsuperbromides in Bromtarconin, sowie der auf Grund der erkannten Konstitution der Opiansäure und des Cotarnins entwickelten Formeln des *Narcotins* und *Papaverins* wird auf C. **89**. II. 572 verwiesen. Das *Narcotin* ist ein *Meconinhydrocotarnin*, und dem Papaverin verwandt; beide Opiumalkaloide sind Derivate eines Benzylisochinolins. Das *Oxynarcotin*, welches sich in Hemipinsäure und Cotarnin spaltet, ist sicher ein Opianylhydrocotarnin. Das Narceïn steht als Derivat des Naphtalins zu dem Narkotin in keiner Beziehung. Die Hydrolyse des Narkotins in Hydrocotarnin und Opiansäure ist nicht auffallend, wenn man sich an den Zerfall der Terebinsäure in Bernsteinsäure und Aceton erinnert. (A. **354**. 334—58. 31/10. [Sept.] 89. Marburg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

**W. Roser**, *Untersuchungen über das Narkotin*. Vf. weist zunächst auf noch zu lösende Fragen hin, wie Aufklärung der Bindung des Säureradikals in den Salzen des Cotarnins, Art der Addition von Jodmethyl an Bromcotarnin, und geht dann auf die vorliegende Arbeit: 1. Einwirkung von Jodmethyl auf Cotarnin in alkohol. Lsg.; 2. Spaltung des Tarconinmethylhydroxydes, über. Ad 1. Wird Cotarnin in Methylalkohol gelöst und hierauf Jodmethyl hinzugegeben, so entsteht unter gleichzeitiger Einw. letzterer das *Methoxylhydrocotarninmethyljodid* (F. 173°, gelbe Nadeln), nach folgender Rk.:



Die Verbindung ist ein quaternäres Ammoniumjodid (durch Alkalien unzerlegbar), aus welchem mittels Silberoxyd eine stark alkalisch reagierende Base in Freiheit gesetzt wird, welche beim Kochen unter Bildung von Dimethylamin zerfällt. In analoger Weise entsteht bei Anwendung von Äthylalkohol das *Äthoxylhydrocotarninmethyljodid* (F. 168° unter Zers., spitze Blättchen):



und bei Anwendung von Isobutylalkohol das *Isobutoxylhydrocotarninmethyljodid*. $C_{17}H_{26}NO_4J.H_2O$ (F. 120°, Blättchen), ebenfalls analoger Zus., wie die vorigen Verbb. Ad. 2. Leitet man längere Zeit Wasserdampf in die mit Barythydrat versetzte Lsg. von Tarconinmethylhydroxyd, so läfst sich nach dem Behandeln mit Kohlensäure, Schwefelsäure und kohlens. Natrium eine Säure isolieren, welche die wirkliche *Methyltarconinsäure*, $C_{11}H_{11}NO_5.2H_2O$ (F. 244°, gelbe, flache Nadeln), ist, im Gegensatze zu der früher beschriebenen Säure, welche Vf. jetzt mit dem Namen *Pseudomethyltarconinsäure* bezeichnet. Die Methyltarconinsäure liefert mit Säuren und Alkalien Salze, von denen die durch Alkalien erhaltenen mittels Kohlensäure zerlegt werden. Solche Salze sind: *Chlorhydrat*, $C_{11}H_{11}NO_5.HCl.H_2O$, weifse Prismen oder Nädelchen, *Sulfat*, $C_{11}H_{11}NO_5.H_2SO_4$, Prismen. (A. **254**. 359—68. 31/10. [Sept.] 89. Marburg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

**Schimmel u. Comp.**, *Camphoröl*. Dasselbe besitzt die folgende Zus.:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Pinen, $C_{10}H_{16}$ . . . . | K. 158—162° | Terpentinöl, $C_{10}H_{17}OH$ . | K. 215—218° |
| Phellandren, $C_{10}H_{16}$ . . | K. 170° | Safrol, $C_{10}H_{10}O_2$ . . . . | K. 232° |
| Cineol, $C_{10}H_{18}O$ . . . . | K. 176° | Eugenol, $C_{10}H_{12}O_2$ . . . | K. 248° |
| Dipenten, $C_{10}H_{16}$ . . . | K. 180° | Sesquiterpen, $C_{15}H_{24}$ . . | K. 274° |
| Camphor, $C_{10}H_{16}O$ . . . | K. 204° | | |

(Ber. Leipzig 1889. April; VNa. **4**. 232.) PROSKAUER.

**Schimmel u. Co.**, *Eucalyptusöl*. Zum Nachweise von minderwertigem Phellandren (Eucalypten) im Eucalyptusöl mischt man 1 ccm des Öles mit 2 ccm Eisessig u. fügt 1—2 ccm einer konz. Lsg. von Natriumnitrit hinzu. Das ausgeschiedene Öl erstarrt zu einem Krystallbrei von Phellandrennitrit. Die bei der Rektifikation von Eucalyptusöl hinterbleibenden, höchst sd. Anteile (K. 220—260°) enthalten Cuminal. Man weist dasselbe nach, indem man das aus der $NaHSO_3$-Verb. rein erhaltene Prod. der Oxydation mit $KMnO_4$ unterwirft. Die hierdurch gewonnene Säure kann durch F. 116—117° (⌊) als Cuminsäure erkannt werden. (Ber. Leipzig. April 1889; VNa. **4**. 233.) PROSKAUER.

**J. H. Eykman**, *Über das ätherische Öl der Betelblätter*. Vf. hat früher (**88**. 1390) mitgeteilt, dafs in dem aus frischen Betelblättern gewonnenen Öle ein citronenartiges Terpen, ein Sesquiterpen und *p-Allylphenol (Chavicol)* enthalten ist. — Er beschreibt diese Verbb. und ist der Ansicht, die Allylgruppe des Chavicols sei die normale. Denn mit dem Anethol, welches eine Propenylgruppe ($CH:CH.CH_3$) enthält, ist Chavicol nur isomer, nur die schwer vollständig zu bewirkende Oxydation deutet eher auf normales Allyl ($CH_2.C:CH_2$) als auf ein Propenyl oder auf Isoallyl ($C[CH_3].CH_2$).

Andere Forscher (BERTRAM u. GILDEMEISTER **89**. I. 787, vgl. auch **88**. 1390) haben Betelöl untersucht, welches aus trockenen Blättern gewonnen war. Sie hielten das daraus gewonnene Phenol zuerst für Eugenol (o-Oxymethylchavicol — m-Oxy-p-methoxyallylbenzol), dann für m-Oxy-p-methoxyphenylallylen. Das entspricht einem o-Methoxychavicol. Der charakteristische, Geruch für Geschmack bedingende Bestandteil ist jedenfalls das Chavicol.

Die Annahme einer normalen Allylgruppe wird wesentlich gestützt durch die Dispersion und die Brechungsindices. Diese sind wesentlich niedriger bei Chavicolderivaten als bei den isomeren Anecholderivaten. Da nun eine Doppelbindung in unmittelbarer Nähe des Benzolkernes eine hohe Dispersion etc. bedingt, so läfst sich

annehmen, daſs im Chavicol eine mehr periphere Doppelbindung, also normales Allyl, vorliegt.

*Chavicol*, $C_9H_{10}O$, Fl., K. 237°, all. in A., Ä., Chlf., PAe., l. in Kalilauge (bis 1 : 3), wl. in W. u. $NH_3$, die wss. Lsg. wird durch $FeCl_3$ blau, A. entfärbt, $D^{18}$. 1,041, $D^{22}$. 1,034, Mol.-Refr. stimmt mit der berechneten. Chavicol wirkt auf verschiedene Bakterien etwa fünfmal so giftig als Phenol, etwa zweimal so giftig als Eugenol.

*Äthylchavicol*, $C_9H_9O.C_2H_5$, fl., K. 232°, $D^{19}$. 0,955; *Methylchavicol*, $C_9H_9O.CH_3$, fl., K. 226°, $D^{26}$. 0,967. Auch beide Ä. zeigen Mol.-Refr., die mit der berechneten befriedigend übereinstimmt.

Ein Terpen wurde nicht rein erhalten, in den höheren Fraktionen ist vielleicht ein Menthol oder Menthon enthalten, da sie starken Menthageruch zeigen. (B. **32**. 2736—54. 11/11. [26/10.] 89. Amsterdam.) WAGNER.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

**P. Lindner**, *Hefezellen als Amöbennahrung und amöbenförmige Hefezellen.* Vf. berichtet über zwei merkwürdige Erscheinungen, welche sich auf ein eigentümliches Verhalten und Vorkommen von Amöben in Gesellschaft von Hefezellen und auf eine merkwürdige Gestaltsveränderung von Hefezellen beziehen. Was den ersten Fall anlangt, so wurde derselbe entdeckt bei einer mikroskopischen Unters. von Hefen, die zur Sporenbildung auf feuchte Gipsblöcke aufgestrichen und mehrere Tage hindurch bei einer Temperatur von 25° gehalten worden waren. Die Gegenwart von Amöben wurde nicht sogleich entdeckt, weil sich dieselben zu kugligen, den Hefezellen ähnlichen Gebilden zusammengezogen hatten. Unter den Hefezellen wurden auch solche vorgefunden, welche scheinbar Sporen entwickelt hatten, indes schon bei flüchtiger Durchsicht einen fremdartigen Eindruck machten. Daſs es keine Hefezellen waren, ging alsbald daraus hervor, daſs sie sich unter dem Deckglase in Bewegung setzten, und so bleibt keine andere Deutung über, als daſs die sporenhaltigen Hefezellen Amöben waren, und die scheinbaren Sporen Hefezellen, welche von den Amöben gefressen worden waren und im Inneren aufgespeichert lagen. Als die Kultur älter wurde, wuchsen diese Gebilde zu so bedeutender Gröſse heran, daſs nunmehr eine Verwechselung mit Sporenzellen eine Ungeheuerlichkeit gewesen wäre. Gleichzeitig war aber auch die Vermehrung der Inhaltskörper eingetreten, und es fanden sich nicht selten Amöben mit 6—8 und mehr Hefezellen. Die mit der Amöbe in Berührung kommende Hefezelle wird zuerst angesaugt, später wälzt sich die ganze Plasmamasse der Amöbe um die Hefezelle und bettet sie ein. Völlig eingebettet wird die Hefezelle meist von einer Vakuole umschlossen. Hier verbleibt sie so lange, als die Amöbe noch aus ihr Nahrung ausziehen kann, dann wird sie ausgestoſsen, wobei sie unter Umständen, wie es scheint, noch lebensfähig bleiben kann. Nach Beendigung eines solchen Entleerungsprozesses kann die Amöbe die Jagd nach frischen Hefezellen wieder beginnen, wobei sie durch auslaufende Plasmafäden erst die Umgebung auskundschaftet.

Was merkwürdige Formverzerrungen der Hefe anlangt, die schon wiederholt beobachtet worden sind, so bieten die nachstehenden, von dem Vf. beschriebenen ein Gegenstück zu dem oben beschriebenen Falle. Dort war von einer möglichen Verwechselung von Amöben mit Hefezellen die Rede, hier stellt sich die Sache umgekehrt. In einer älteren Kultur einer aus Preſshefe rein gezüchteten Hefe auf Würzegelatine zeigten sich nicht selten Zellen, die ganz das Aussehen einer kleinen Amöbenart besaſsen. Die Unfähigkeit selbständiger Ortsveränderung kennzeichnete jedoch diese Gebilde als Nicht-Amöben. Eine genauere Durchmusterung des Präparats ergab auch sogleich die Hefenatur derselben. Es lieſsen sich alle Zwischenformen zwischen

den gewöhnlichen Hefezellen und den amöbenförmigen Zellen auffinden. In letzteren schien die Zellwandung derart verändert zu sein, dafs sie nicht imstande war, der Amöbennatur (im Sinne der Gestaltsveränderung) des Plasmas zu widerstehen. Dafs diese Zellen zum gröfsten Teile noch lebensfähig waren, bewiesen Kulturen auf Würzegelatine in der feuchten Kammer. (ZSp. **12**. 327—28. 20/11.) SACHSSE.

**Catherine Schipiloff**, *Untersuchung über die Digestionsfermente.* Im weiteren Verfolge ihrer früheren Arbeit (vgl. **89**. II. 5) hat Verfasserin nunmehr die Einw. des Pepsins auf folgende Fermente untersucht: Speichelferment, Labferment, Diastase aus Pankreassaft, Fettferment (welches diese in Glycerin und freie Säuren spaltet) und Albuminferment aus Pankreas, Fermente aus Intestinalsafte, das Prod. aller Drüsen auf den Wandungen des Dünndarms vom Ende des Duodenums ab. Dieselben bestehen aus diastatischem Ferment und aus einem invertierenden Fermente, endlich Fermente aus Nieren und Leber. Die Wirkung aller dieser Fermente wird durch das Pepsin aufgehoben, aber diese Wirkung des Pepsins ist nicht auf alle Fermente gleich rasch, z. B. zeigt sich das Labferment sehr widerstandsfähig. Eine umgekehrte Wirkung der l. Fermente auf das Pepsin findet nicht statt, dasselbe wird durch die Anwesenheit der genannten Fermente in seiner Wirkung weder gehindert noch verzögert. Der schädliche Einfluſs solcher Fermente, welche in alk. Lsg. (Speichelferment etc.) auf das Pepsin wirken, hängt nicht von dem Fermenten sondern von der Alkalinität der Lsgg. ab. Die zerstörende Wirkung des Pepsins auf andere Fermente hängt von dem peptischen Ferment selbst ab, und ist nicht die sekundäre Wirkung irgend einer andren in dem Extrakte enthaltenen Substanz. Der Beweis hierfür liegt in der Thatsache, dafs man das Pepsinextrakt inaktiv gegen die andren Fermente machen kann, entweder indem man das Pepsin durch Kochen zerstört, oder indem man zur Fl. eine Substanz hinzusetzt, welche die Wirkung des Pepsins vernichten kann. Das Pepsin ist allerdings gegen die Wirkung aller Substanzen, welche andren Fermenten schädlich sind, sehr widerstandsfähig. In dem wss. Auszug der Sarsaparillwurzel und in der Galle hat man indes, wie Vf. gezeigt hat, zwei Substanzen, welche für das Pepsin vernichtend sind. Die Galle verschiedener Tiere zeigt in dieser Beziehung eine dem Grade nach verschiedene Wirksamkeit. In bezug auf andere Fermente besitzt die Galle eine verschiedene Wirkung, indem sie die Wirkung der ersteren entweder begünstigt oder verzögert, oder sich gleichgültig dagegen verhält. Schliefslich erörtert Vf. die Frage, ob die zerstörende Wirkung, die das Pepsin auf alle andren Fermente bei den Verss. gezeigt hat, auch in dem lebenden Organismus anzunehmen sei, ohne indes auf diese Frage eine bestimmte Antwort zunächst geben zu können. (AGen. **22**. 314—52 15/10.) SACHSSE.

**Ch. H. Ali-Cohen**, *Eigenbewegung bei Mikrokokken.* Vf. hat einen Mikrokokkus aus W. gezüchtet, an dem er Eigenbewegung beobachtet hat, und nennt denselben *„Micrococcus agilis"*. (CBk. **6**. 33—37. Groningen.) PROSKAUER.

**Georges Linossier** und **Gabriel Roux**, *Über die Morphologie und Biologie des Soorpilzes (Saccharomyces albicans).* Der Soorpilz wird teils in Hefeform, teils in Form von Fäden beobachtet. Letzteres ist seine normale Form auf der Mundschleimhaut. Kultiviert man den Soorpilz bei 30—35° auf einer Fl., welche pro Liter 20 g Saccharose, 10 g Ammoniumtartrat, 1 g Kaliumphosphat, 0,2 g Magnesiumsulfat und 0,1 g Calciumchlorid enthält, so erscheint eine dritte, wirklich sporentragende Form, nach langer Zeit erst, wenn man frisch aus dem Mundbeleg genommenen S. albicans anwendet, sehr rasch dagegen, wenn man einen Pilz aussät, der schon mehrere Generationen auf künstlichen Substraten kultiviert worden ist. Den hervorragendsten Einfluſs auf die Form des S. albicans hat die Nahrung, und in dieser Beziehung können Vff. den Satz aufstellen, dafs bei den Kulturen des Soorpilzes die Komplikation der Form mit dem Molekulargewichte des Nahrungsmittels steigt. Je kom-

plexe die chemische Struktur des letzteren ist, umsomehr besteht die Neigung zur Fadenbildung, umsomehr verlängern sich diese und werden dünn. In Fll., welche neben Mineralsalzen ein einfaches N-haltiges Nahrungsmittel enthielten, wurde der Soorpilz ausgesät, indem man das kohlenstoffhaltige Nahrungsmittel veränderte. Ist dieses Glykose, Mannit, A., Natriumlactat, so entwickelt sich die Hefeform. Ist dasselbe Saccharose, so erscheint ein fädiges Mycelium, dessen Fäden kurz u. dick sind, wenn die Menge des Zuckers schwach ist, verlängert, wenn diese vermehrt wird. Nimmt man Dextrin oder arabisches Gummi, deren Molekulargewichte sicher höher als die der Saccharose sind, so entwickeln sich die Fäden des Myceliums zu voluminösen Knäueln und zeigen hefeartige Sprossungen. Zu ähnlichen Beobachtungen gelangt man, wenn man mit denselben Mineralsalzen und demselben C-haltigen Nahrungsmittel die Natur des N-haltigen Nährmittels verändert. Ist dieses ein Ammoniaksalz, so bildet sich nur die Hefeform, ist es Albumin, so entwickelt sich der Pilz schwieriger und bildet Fäden. Da aber derselbe die N-Verbb. zerstört, so ist er gegen diese weniger empfindlich, als gegen die Veränderung der C-haltigen Nahrung. Temperatur (35°), Überschuſs von Sauerstoff, Ggw. einer Spur von Nitraten (obwohl diese weder eine Nahrung, noch ein Gift für den Pilz sind) können die Bildung von Fäden in den Kulturen beschleunigen oder begünstigen. Auf festen Nährstoffsubstraten besteht die Neigung zur Erhaltung der Hefeform.

Antiseptische Mittel, in Dosen, welche die Entw. des Pilzes nicht vollständig hemmen, rufen selbst in Kulturen mit einfachen Nährstoffen die Entw. der Fäden hervor. In diesem Sinne wirken auch Säuren u. Alkalien in stärkeren Gaben. Jede Aussaat, welche gelitten hat, sei es, daſs sie in der Fl., wo sie sich entwickelt hat, gealtert ist, sei es, daſs sie die Einw. eines antiseptischen Mittels erfahren hat, zeigt, wenn man sie in eine der Ernährung günstige Fl. überträgt, die Neigung, die Fadenform anzunehmen. (Cr. **109**. 752—55. [11/11.*] 89.) SACHSSE.

**Zopf**, *Eine neue Quelle der Oxalsäure.* Vf. beobachtete eine neue Saccharomycesart (S. Hansenii), welche auf verschiedenen Nährboden, welche Saccharose, Galaktose, Glykose, Laktose, Maltose, Glycerin, Dulcit und Mannit enthielten, nie Alkohol, sondern nur Oxalsäure erzeugte. (Bull. Soc. botan. 1889; JPCh. [5.] **20**. 405. 1/11. 89.) PROSKAUER.

**Carl Lüderitz**, *Einige Untersuchungen über die Einwirkung des Kaffeeinfuses auf die Bakterien.* Vf. hat diese Unterss. in Hinblick auf die Bedeutung des Kaffees als diätetisches und als Genuſsmittel angestellt und benutzte dazu pathogene und nicht pathogene Bakterien. Sämtliche geprüfte Bakterien wurden schon durch relativ kleine Mengen des wss. Auszuges (10 g Kaffee mit 90 g W.) bei Zusatz desselben zur Nährgelatine im Wachstum gehemmt und gingen in reinem Infus zu grunde. Die Widerstandsfähigkeit der einzelnen Arten war verschieden. Dem Caffeïn kommt zwar ein geringer antibakterieller Wert zu, aber derselbe war so gering, daſs er an der Wirkung des Infuses sich nur ganz unbedeutend beteiligen kann. Jedenfalls haben aber die beim Rösten des Kaffees gebildeten empyreumatischen Substanzen (der als Caffeon bezeichnete Complex von Verbb.) den wesentlichsten Anteil an der antibakteriellen Wirkung desselben. (ZH. **7**. 241—58. Novbr. 89. Berlin. Hygien. Institut.) PROSKAUER.

**John Reimers**, *Über den Gehalt des Bodens an Bakterien.* Vf. hat den Boden in und um Jena auf die Anzahl von Bakterien untersucht und hat dabei eine etwas andere Methode, wie FRAENKEL (**87**. 1170), eingeschlagen. $^1/_{10}$ ccm Erde wurde in einem Mörser mit verflüssigter Gelatine verrieben und letztere in Rollröhrchen verteilt. Das Abmessen der Erdprobe geschah in einem geaichten Metalllöffelchen. Als Resultate dieser Unterss. wurden die folgenden gefunden: Die Keimzahl in den oberen Bodenschichten ist keine so groſse, wie manche angegeben haben, und geht auf

Jenenser Terrain über wenige Millionen auf den Kubikzentimeter nicht hinaus. Bis zu einer gewissen Tiefe bleiben die Keimzahlen verhältnismäfsig hoch, sie sind aber durchgehends niedriger, als an der Oberfläche. Mit zunehmender Tiefe erfolgt sodann ein ziemlich plötzlicher und starker Abfall der Zahlen, wie dies bereits FRAENKEL (l. c.) konstatierte; die Zone dieser plötzlichen Keimverminderung liegt — wie im Berliner Boden — zwischen 1—2 m und scheint überhaupt von der Bearbeitung und Benutzung des betreffenden Bodens abhängig zu sein: im bereits umgewühlten Boden liegt sie tiefer, als im jungfräulichen. Schon in ganz geringer Tiefe (2 m) kann der Boden kreimfrei sein. Gleiche Keimarten aus Proben der Oberfläche oder aus Schichten unmittelbar unter dieser zeigen im Röhrchen schnelleres Wachstum, als wenn sie aus gröfseren Tiefen stammen. Diese Wachstumsverlangsamung mit zunehmender Tiefe kann gleichsam als Beweis angesehen werden, dafs die Lebensbedingungen für die Bakterien in den tieferen Schichten keine so günstigen sind, als an der Oberfläche. In den mäfsigen Tiefen, in welchen das Grundw. untersucht wurde, erwies sich dasselbe sowohl keimfrei, als auch keimhaltig. Während in einer Reihe von Fällen das Grundw. den regelmäfsigen Keimabfall nicht beeinflufst, zeigten sich in einer anderen Reihe von Versa. die Grundw. führenden Schichten reicher an Keimen, als die Erdlager darüber.

Durch Beerdigungen erwies sich der Keimgehalt des Bodens nicht wesentlich beeinflufst; weder neben, noch unter dem Sarge war die Bakterienmenge gröfser, als an den entsprechenden Stellen der auf gleichem Terrain angelegten Kontrollgruben. Ohne Einfluſs war es ferner, ob die Proben aus einem Grabe stammten, in dem vor 35, oder aus einem solchen, in dem vor $1^1/_2$ Jahren die Beerdigung stattgefunden hatte. (ZH. 7. 307—46. Nov. 89. Jena. Hygien. Inst.) PROSKAUER.

**L. Thoinot**, *Prüfung einer Quelle aus der Kalkformation von Havre auf Mikroorganismen.* Vf. hat in Gemeinschaft mit BROUARDEL der Ätiologie einer in Havre aufgetretenen Typhusepidemie nachgeforscht und ist zu dem Schlusse gekommen, dafs die Verunreinigung der Quelle von Catillon als Ursache anzusehen sei. Gegen Ende der Jahre 1886 und 1887 war nämlich zum ersten Male bei Bebauung des Plateaus von Gainneville, welches die wasserführende Schicht von Catillon überdeckt, Tonneninhalt aus Havre zur Düngung verwendet worden. Der Boden besteht aus Kreideformation mit thoniger Unterlage, auf der das W. zu Tage tritt. Die Unterss. führten zu dem Schlusse, dafs eine Quelle, die aus der Kreideformation entspringt, wie die in Rede stehende, bereits an ihrem Ursprunge verunreinigt sein könne. Eine Höhe der überlagernden Kreideschicht von 20—25 m, wie bei der Quelle von Sauvic, gewährt keinen genügenden Schutz gegen Verunreinigung, weil die Zerklüftung des Gesteins Infektionsstoffe durchlassen kann. Es ist gefährlich für die Städte, in solchen Gegenden die Fäkalmassen zur Düngung der Felder zu verwenden. (AIP. 1889. 145; CBk. 6. 83—84.) PROSKAUER.

**Justyn Karliński**, *Untersuchungen über das Verhalten der Typhusbacillen in typhösen Dejektionen.* UFFELMANN (89. II. 47) hatte über das nämliche Thema gearbeitet; die Resultate desselben passen nach der Ansicht des Vf. nicht auf praktische Verhältnisse, weshalb letzterer die Frage wieder aufgenommen und an 21 Krankheitsfällen seine Beobachtungen angestellt hat. Die Unterss. ergaben, dafs die Typhusbacillen innerhalb typhöser Stühle ihre Lebensfähigkeit nicht über 3 Monate erhalten, dafs ferner das Aufbewahren in verschiedener Temperatur keinen nennenswerten Einfluſs auf die Dauer ihrer Lebensfähigkeit ausübt, und schliefslich, dafs das Vorhandensein von Gelatine verflüssigenden proteusartigen Stäbchenbakterien im Kot sehr störend auf die Lebensfähigkeit einwirkt, indem bei deren Ggw. die im Kot enthaltenen Typhusbacillen schon nach 10—16 Tagen sämtlich zu Grunde gingen.

Je mehr Kanaljauche und W. vorhanden ist, je gröfser die Anzahl von Fäulnis-

mikroorganismen, desto schneller gehen die sonst widerstandsfähigen Typhusbacillen, die mit den Dejekten in die Senkgruben gelangen, zu Grunde. Die Lebensfähigkeit der mit den Dejekten aus dem Darminhalte ausgeführten und dem Senkgrubeninhalte beigemengten Typhusbacillen ist wesentlich kürzer, als dies UFFELMANN bei seinen Unterss. beobachtet hatte. (CBk. **6**. 65—75. [Juni.] Stolac-Herzegowina.) PROSK.

**Julius Heller**, *Zur Kenntnis des Moschuspilzes.* Vf. hat den von KITASATO (**39**. I. 524) beschriebenen Moschuspilz, Fusispermium moschatum, in seinen biologischen und morphologischen Eigenschaften genau studiert und beschrieben. Der Pilz ist exquisit aërob und wirkt auf Kaltblüter parasitär. (CBk. **6**. 97—105. Charlottenburg. Lab. Dr. LASSAR.) PROSKAUER.

**Stadelmann**, *Untersuchungen über den Fermentgehalt der Sputa.* Das gangränöse Sputum besitzt eine stark tryptische Kraft, ebenso das gewöhnliche phthisische Sputum. Bei letzterem nimmt sie mit beginnender Fäulnis erheblich zu. Diese tryptische Kraft äufsert sich nicht nur Fibrin, sondern auch dem elastischen Gewebe gegenüber. Die Fermentwirkung beginnt in alkal. Lsg., in Säure bleibt schon die Wirkung auf rohes Fibrin aus, mithin kann sie keine peptische sein. Kochen zerstört das Ferment, dessen Wirkung wahrscheinlich an Mikroorganismen gebunden ist. (Z. f. Klin. Med. **16**. 128; FM. **7**. 782—83.) PROSKAUER.

**N. Raczynski**, *Zur Frage über die Mikroorganismen des Verdauungskanales. Eiweifs peptonisierende Bakterien im Magen von Hunden bei Fleischnahrung.* Um für die Bakterien, welche die peptonisierende Thätigkeit des Magensaftes unterstützen könnten, eine möglichst günstige Entwickelung zu schaffen, wurden Hunde 3 Tage lang nur mit Fleisch gefüttert, 5 Stunden nach der letzten Fütterung getötet, der Magen am Ein- und Ausgang unterbunden und aus der Bauchhöhle isoliert. Aus 10 Magen wurden 34 Kulturen von Mikroorganismen erhalten, von denen zehn schwache Peptonisation hervorriefen. Nur beim Vers. mit Febrin war die Peptonisation etwas vorgeschritten. Diese 10 Kulturen bestanden aus 3 Bakterienarten, von denen die eine mit Bac. geniculat. W. de Bary und mit Bac. mesenter. vulg. Vignal identisch zu sein scheint. Die zweite Art nennt Vf. Bac. ventriculi und die dritte Bac. carabiformis. (Diss. Petersburg; CBk. **6**. 112—14.) PROSKAUER.

**Gustav Klein**, *Über einige Bakterienbefunde bei Leicheninfektion.* Für die Unters. der Leicheninfektion standen dem Vf. Fälle von Panaritien und Furunkeln der Hände und Unterarme zu Gebote. Unter 7 Fällen konnte jedesmal Staphylokokkus pyogenes aureus, einmal citreus rein erhalten werden. (FM. **7**. 442—44. Breslau.) PROSKAUER.

**Forster**, *Über die Einwirkung gesättigter Kochsalzlösungen auf pathogene Bakterien.* Durch Einsalzen der Weichteile von Tieren, welche an Perlsucht, an Puerperalerkrankungen (Streptokokken des Erysipels), pyogenen Erkrankungen, Schweinerotlauf u. vielleicht auch noch anderen Zoonosen litten, wird das Leben der in ihnen etwa anwesenden Krankheitserreger keineswegs vernichtet. Das Einsalzen allein entfaltet somit keine allgemeine antiseptische oder desinfizierende Wirkung. (MMW. 1889. Nr. 29; FM. **7**. 795.) PROSKAUER.

**C. Zarniko**, *Zur Kenntnis des Diphtheriebacillus.* Vf. hat den LÖFFLER-KLEBS'schen Diphtheriebacillus unter 20 Fällen sicher konstatierter epidemischer Diphtherie 18 mal durch die Kultur nachgewiesen, worauf die Behauptung der Konstanz des Bacillus bei dieser Krankheit gestützt wird. In der Abhandlung wird das morphologische und biologische Verhalten beschrieben. Von Interesse ist, dafs die Bacillen in der Milch sich lange lebensfähig erhalten und vermehren; das Optimum bezüglich der Temperatur, welche ihrem Fortkommen günstig ist, liegt bei 33—37°. Temperaturen von über 60° töten sie. Vf. hat auch die Pathogenität des Bacillus durch Tierverss. konstatiert. (CBk. **6**. 153—62, 177—82. Kiel. Med. Klinik.) PROSKAUER.

**Hermann Scholl**, *Beiträge zur Kenntnis der Milchzersetzungen durch Mikroorganismen. I. Über blaue Milch.* Vf. hat die bisherigen Angaben über den Bacillus Cyanogenus einer Nachprüfung unterworfen und unter anderem festgestellt, dafs die Ansicht HÜPPE's, dafs der blaue Farbstoff ein Spaltungsprod. des Caseïns sei, u. die Milchsäure durch die saure Rk. nur die Farbenintensität steigere, die richtigere sei. Die Bildung des Farbstoffes ist von der Ggw. des N abhängig, welcher in Form von $NH_3$ vorhanden sein mufs, und von derjenigen eines Fettsäurerestes. Es scheint, als ob durch die Einw. der Bakterien auf milchsaures oder weinsaures Ammon in der Richtung eine Zers. erfolge, dafs die vorhandene Säure gespalten wird unter Bildung einer anderen Säure von höherer Basicität, das saure Salz wird weiter zers. unter Bildung von Trimethylamin. Der Farbstoff ist also ein Farbsalz, dessen Chromogen eine Säure ist. Das koagulierte Caseïn ist ein weit besserer Nährboden und für die Farbstoffbildung weit geeigneter, als das gel. Caseïn. Auch die Elemente zur Bildung der Säure stammen vom Caseïn her. Dafür spricht die Thatsache, dafs in spontan blau gewordener Milch der Farbstoff immer erst an die auf der Oberfläche befindlichen Caseïnklümpchen gebunden auftritt und sich erst später dem sauren Serum durch Diffusion mitteilt. Für diese Ansichten sprechen ferner noch die vom Vf. unternommenen Verss., aus milchsaurem Ammon durch den Bac. cyanog. den Farbstoff zu erzeugen.

Die Virulenz der Bakterien der blauen Milch kann abgeschwächt werden: 1. durch öfteres Umzüchten auf neutraler oder alkal. Nährgelatine, wodurch die zur Entstehung der Farbe nötige Säurebildung gehemmt wird; 2. durch ungenügende Zufuhr von geeignetem, stickstoffhaltigem Nährmaterial. Zum Bekämpfen dieses Milchfehlers, der in erster Linie auf ungenügende Reinlichkeit in den Milchwirtschaften bezogen werden mufs, erwies sich ein gründliches feuchtes Reinigen der Stallungen, Kalken der Wände u. vor allem Auskochen sämtlicher Gefäfse, gründliches Waschen der Euter mit ausgekochtem W., Waschen der Hände der Melkenden, als durchgreifend nützlich. Schliefslich bespricht Vf. noch die Morphologie des Bac. cyanog. (FM. **7**. 801—15. 1/11. 89. Prag. Hyg. Inst. der Deutschen Univers.) PROSKAUER.

**A. Lübbert**, *Über Sozojodol.* Das Sozojodol, bekanntlich Dijod-p-phenolsulfosäure, sowie dessen Salze wurden vom Vf. auf ihre antibakteriellen Eigenschaften geprüft, um zu erfahren, in welcher Konzentration diese Verbb. im stande sind, die Entw. von Bakterien zu hindern, wobei die Wirkungsdauer zu berücksichtigen und festzustellen war, inwieweit die chemische Beschaffenheit der Nährböden die Resultate beeinflusse. Als aschenreiches Nährmedium diente Harn, dem verschiedene Salze, $K_2SO_4$, $MgSO_4$ oder deren Phosphate, ebenso Calciumphosphat, NaCl etc. in wechselnder Menge zugesetzt waren. Die Eiweifsnährböden wurden aus einer 1%igen wss. Lsg. von LIEBIG'schem Fleischextrakt durch Zusatz von 60 g Hühnereiweifs auf je 300 ccm Lsg. hergestellt. Andere Nährböden enthielten Kohlehydrate. Nachdem die einzelnen Nährmedien mit Sozojodolpräparaten versetzt worden waren, wurden sie der Luftinfektion ausgesetzt. Gerade diese Anordnung gewährt einen wertvollen Einblick in die Biologie der Spaltpilze, wenn man zu verschiedenen Zeiten die zers. Substrate analysiert u. unter Feststellung der Natur der herrschenden Mikroorganismen die vorhandenen Umsetzungsprodd. studiert. Man lernt auf diese Weise neben den Lebensäufserungen die Successionsverhältnisse der Spaltpilze kennen. So z. B. behauptete ein kleiner Kokkus, welcher Peptonbildung veranlafste, das Terrain, sobald gröfsere Mengen Eiweifs vorhanden waren; wurde der Nährboden durch Kochen mit Eisenacetat enteiweifst, so entwickelte sich ein plumper Bacillus, welcher Amidosäuren erzeugte. — Kultiviert man auf verschiedenen Proben eines einheitlich bereiteten Nährbodens verschiedene Bakterien in wechselnder Kombination, so enthalten die zers. Nährlsgg. verschiedene Stoffwechselprodd., und zwar solche, welche man in den betreffenden Reinkulturen niemals konstatiert. Hiermit scheint die Möglichkeit zusam-

nenzuhängen, daſs Mikroben, welche einzeln durchaus unschädlich sind, bei ihrem Zusammenwirken toxische Stoffe erzeugen. Aus diesen Gründen hat Vf. auch die Luftkeime auf ihre Widerstandsfähigkeit gegen Sozojodolpräparate geprüft u. in Vergleich mit der Sublimatwirkung gestellt. Sublimat u. das Sozojodolquecksilber haben genau die gleiche Wirkung entfaltet; die Wirkung des Sozojodolsilbers erschien gering, weil sich die Verb. sehr leicht zers. Acid. sozojodolicum hielt in 2%iger Lsg. den Harn u. Kohlehydrat haltige Fll. steril; das Zinksalz verhinderte ebenfalls zu 2% im Harn u. zu 4% im Kohlehydratnährboden jede Entw. von Mikroorganismen, während bei Ggw. von viel Eiweiſs selbst 4% des Zn-Salzes Schimmelpilzentwickelung nicht absolut fernhalten konnte. Natriumsozojodolat muſste im Verhältnis von 1 : 25 dem Harn zugesetzt werden, wenn auch Schimmelpilzbildung verhindert werden sollte; in Eiweiſsmedien, in denen das Na-Salz Ndd. veranlaſste, entwickelte sich Schimmel. (FM. 7. 841—49. Berlin. 15/11. 89.) PROSKAUER.

## Mineralogische und geologische Chemie.

**L. Wulf**, *Beiträge zur Krystallstrukturtheorie.* Mit 4 Holzschnitten. Die Arbeit teilt sich in die beiden Kapitel: 1. Über die Biegung eines rechtwinkelig-parallelepipedischen Raumgitters. 2. Zur Abhängigkeit der Flächen der Krystalle von der Krystallstruktur. (ZKr. 15. 366—75. 12/4. 89. Schwerin.) NIES.

**Mitteilungen** *aus dem mineralogischen Museum der Universität Bonn.* I. **K. Busz**, *Über Schwefel etc. Mit einer Tafel.* 1. *Schwefel* von Bleierzgängen. Der gediegene Schwefel, der sich auf einem Bleiglanz und Fahlerz führenden Gange des Unterdevons auf der Grube Viktoria bei Müsen (Siegen) aus der Zers. des Bleiglanzes bildet, zeichnet sich durch groſsen Flächenreichtum aus: die flächenreichsten der nur 0,5 mm groſsen Kryställchen werden von 17 verschiedenen Formen gebildet, unter ihnen besonders zahlreich die Pyramiden der Vertikalreihe. Die Berechnung der besten Messungen führte zu den Axenverhältnissen a : b : c = 0,8138 : 1 : 1,9051. Von Schwefel, welcher unter ähnlichen Verhältnissen auftritt, kamen noch die Vorkommnisse von Monte Poni und von Wheatley Mines, Phönixville, Pennsylvanien, zur Unters. Auch sie zeichnen sich durch groſsen Flächenreichtum aus und liefern von den des ersten Vorkommens nur wenig abweichende Winkelwerte.

2. *Künstliches Zinkoxyd* von Mislowitz in Schlesien. Eine Zinkmuffel trägt zweierlei Zinkoxydkrystalle, an sich schon merkwürdig, da doch beide Arten unter vollkommen gleichen Bedingungen der Bildung standen. Die eine Art der Krystalle ist normal als Kombination von 1010,1011,0001 entwickelt, die andere bildet dreiseitige Prismen, welche als aus Basis und zwei Pyramidenflächen zusammengesetzt erkannt wurden. Sie entstehen bei hemimorpher Entwickelung, wenn die Krystalle in der Richtung einer Nebenaxe stark verzerrt sind.

3. Ein *Korund* von Ceylon erwies sich als ganz besonders flächenreich, namentlich in der Zone der Deuteropyramiden.

4. An einem *Zinnstein*-Zwilling von Zinnwald wurde das Prisma 870 als neu bestimmt, am Nadelzinn von Cornwall die zugehörige achtseitige Pyramide 871.

5. Am *Manganit* von Grottenich, Saarbrücken, wurde die Pyramide 121 in hemiëdrischer Entwickelung gefunden.

6. *Atelestit* von der Grube Neuhilfe bei Schneeberg, Sachsen. Das seltene, bisher nur von G. VOM RATH kurz beschriebene Mineral lieferte bei der Analyse folgende, mit der Formel $H_4Bi_8As_2O_{16}$ verglichene Werte:

| | $As_2O_5$ | $Bi_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | $H_2O$ | Summe | D. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Gef. | 14,12 | 82,41 | 0,51 | 1,92 | 98,09 | 6,4 |
| Ber. | 13,88 | 83,95 | — | 2,17 | 100 | — |

Indem darauf aufmerksam gemacht wird, daſs sich in VOM RATH's Berechnungen ein Fehler eingeschlichen hat, werden nach den eigenen Messungen an den durch das Orthopinakoid tafelförmigen Krystallen folgende Axenelemente gegeben: a : b : c = 0,9334 : 1 : 1,5051; ac = 70°43'. (ZKr. 15. 616—27. 12/7. 89. Bonn.) NIES.

**R. Scharizer,** *Über die chemische Konstitution und über die Farbe der Turmaline von Schüttenhofen. Mit einer Figur.* In dem bekannten Pegmatitgranit von Schüttenhofen kommen vier Turmalinvarietäten vor, welche nicht nur durch ihre Farbentöne, sondern auch dem relativen Alter nach verschieden sind. Der ältesten Mineralassociation zu Schüttenhofen, der „ersten Zone", wie der Vf. sich ausdrückt, für welche Mikroklin und Lepidomelan die charakteristischen Träger sind, fehlt der Turmalin gänzlich. Der zweiten Zone, der aus Albit, Muscovit, Granat und Quarz bestehenden Mineralassociation, gehören die dunkeln, blauschwarzen Turmaline an. Ist diese Varietät unter allen Turmalinen die älteste, so gilt dies gleichzeitig für das Verhältnis gegenüber den übrigen sonstigen Mineralien der Zone II: das Auftreten von Quarzkernen, welches diesem angenommenen Altersverhältnis zu widersprechen scheint, wird von dem Vf. als das Eindringen einer jüngeren Quarzmasse in zentrale Hohlräume des Turmalins gedeutet. Nach räumlicher Entwickelung sind diese dunkeln Turmaline sehr verschieden. Es kommen haarförmige und solche von 8—10 mm Breite und 15 cm Länge vor; oft sind sie gebogen, gesprengt und dann mit Quarz, seltener Albit, ausgeheilt. An krystallographischen Typen sind holoedrisch entwickelte, die älteren, und trigonale, die jüngeren, zu unterscheiden. Grüne Turmaline sind in zwei Abarten vorhanden: dunkelgrüne, durch allmähliche Farbenübergänge mit den blauschwarzen einerseits und den roten andererseits verbunden, niemals in selbständigen Krystallen auftretend, also auch nicht an eine besondere Alterszone gebunden. Dagegen kommen die lichtgrünen nur in der Zone II vor, bilden Krystalle bis über 3 mm dick, die dickeren mitunter mit einem dunkleren Kern. Die jüngsten Turmaline sind die roten, teils in selbständigen Krystallen in Zone III (Cleavelandit, Lithionit und Quarz), teils mit dunklerem Kern, den sie in Form der sog. Scepterquarze umgeben. — Bei der chemischen Unters., deren Resultate hier folgen, wurde Borsäure aus der Differenz bestimmt (auch bei Analyse Nr. 3 resultiert die Summe = 100, wenn 0,184% als für Fl. äquivalente Sauerstoffmenge in Abzug kommt) und das Fe durchaus als Oxydul berechnet, obgleich die gleichzeitige Existenz von Eisenoxyd nicht ausgeschlossen scheint.

1. Blauschwarzer Turmalin. — 2. Blaugrüner Turmalin. — 3. Roter Turmalin.

| | $SiO_2$ | $SnO_2$ | $Al_2O_3$ | $B_2O_3$ | FeO | MnO | MgO | CaO | $K_2O$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I. | 35,102 | 0,074 | 35,102 | 7,089 | 13,364 | 1,479 | 0,979 | — | 0,878 |
| II. | 36,379 | 0,046 | 39,772 | 8,118 | 4,172 | 2,827 | — | — | 0,927 |
| III. | 38,487 | Spur | 41,490 | 8,255 | 0,348 | 0,600 | — | 0,821 | 2,136 |

| | $Na_2O$ | $Li_2O$ | $H_2O$ | Fl | Summe | D. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1,922 | — | 4,011 | — | 100 | 3,174 |
| | 1,929 | 1,542 | 4,288 | — | 100 | 3,103 |
| | 1,322 | 1,684 | 4,613 | 0,428 | 100,184 | 2,913 |

Für den blauschwarzen und den roten Turmalin läſst sich aus diesen Analysen und auch aus sonstigen, deren eine Mehrzahl diskutiert wird, ein einfacher Bezug berechnen: sie sind Mischungen eines hypothetischen Eisenturmalins der Formel $(Fe, Mn)_9Al_{12}Si_{12}B_4(HO)_{10}O_{51}$ und eines hypothetischen Alkaliturmalins der Formel $(Na, K, Li)_4Al_4Al_{12}Si_{12}B_4(HO, Fl)_{10}O_{51}$, in welchen beiden Formeln sich die Atomgruppen $(Fe, Mn)_9$ und $[(Na, K, Li)_4Al_4]$ mit 16 freien Valenzen chemisch decken. Für den grünen Turmalin gelingt eine gleich einfache Auffassung nicht, und zwar ist dies, wie an einer Mehrzahl von Analysen sonstiger grünen Turmaline dargethan wird,

bei grünen Turmalinen überhaupt nicht der Fall. — Ein besonderes Kapitel ist den Farben und ihren Ursachen gewidmet. Es scheint zunächst der Farbenwechsel den relativen Mengenverhältnissen zwischen Eisen und Mangan zu entsprechen, insofern bei den untersuchten Turmalinen Mn : FeO sich verhält:

beim schwarzblauen = 1 : 8,86
„ blaugrünen = 1 : 1,45
„ roten = 1 : 0,63.

Unter Zuziehung noch anderweitiger Analysen könnte man den Satz aufstellen, daſs zunächst braun und braunschwarze Färbung bei allen Turmalinen vorhanden ist, welche ganz frei von Mangan sind, oder bei denen der Gehalt an FeO denjenigen an FeO um mindestens das 17 fache übersteigt. Ferner könnte man wohl geneigt sein, dem Titan eine Rolle bei der Färbung der Turmaline zuzusprechen, und endlich scheint für die grünen das Lithium bedingend zu sein, da dieses nur in den grünen Turmalinen in bedeutenderen Mengen vorkommt, in allen anders gefärbten Varietäten dagegen zurücktritt. So kommt der Vf. auf den schon von HAIDINGER ausgesprochenen Satz, daſs die Ursache der verschiedenen Färbung nicht sowohl im Vorhandensein oder Fehlen eines bestimmten Elementes zu suchen sei, sondern in der verschiedenen Oxydationsstufe dieser Elemente. Zur Stüze dieses Satzes werden Glühversuche gemacht, wobei sich herausstellt, daſs jeder Turmalin beim Glühen die Farbe wechselt: der blauschwarze wird gelbbraun, der rote farblos, aber nach längerem Glühen wieder rot; diese Reaktion tritt aber nur ein, wenn die Flammengase eines Bunsenbrenners einwirken können. Wird der rote Turmalin in Kohlenpulver geglüht, so wird er zwar farblos, aber bei längerem Glühen nicht wieder rot, während der vorher durch fortgesetztes Glühen im ungeschützten Zustande wieder gerötete Turmalin diese Farbe im Kohlenpulver behält. Rote Turmaline anderer Fundorte (Schaitanak, Wolkenburg in Sachsen) entfärben sich zwar beim Glühen, werden aber bei fortgesetztem Glühen nicht wieder rot. Blaugrüner Turmalin wird beim Glühen braun, eine Farbenwandlung, welche sich aber nicht plötzlich, sondern nur allmählich vollzieht. Aus diesen Experimenten ist auf einen innigen Zusammenhang der verschiedenen Färbungen zu schlieſsen, gelingt es doch, diese verschiedenen Färbungen durch Glühen auf einander zurückzuführen. Das relative Verhältnis der Bestandteile aber kann nicht die Ursache sein, auch nicht dasjenige des Eisens zum Mangan, wohl aber die Oxydationsstufen, besonders diejenigen des Mangans. Obgleich nun die Lösung der Frage nach diesen Oxydationsstufen als verfrüht nicht versucht wird, so macht doch der Vf. auf die Ähnlichkeit des Verhaltens mangansaurer Salze beim langsamen Oxydieren mit dem Farbenwandel der grünen Turmaline beim Glühen aufmerksam, verhehlt sich aber die Schwierigkeiten nicht, „welche sich einer Hypothese, der zufolge die blauen und grünen Farben der Turmaline das Resultat einer Mischung der Farbentöne grüner Manganate und rotvioletter Permanganate sei, entgegenstehen, zumal in Gegenwart von Eisenoxydul.“ Zum Schlusse macht der Vf. noch auf die Paragenese der blauschwarzen und blaugrünen Turmaline, in denen er, wie SAUER im Turmalin aus dem Granulit von Waldheim, einen Gehalt an Zinn nachweisen konnte, mit Zinnerzen aufmerksam, sowie auf die Vergesellschaftung der braunen und braunschwarzen mit Rutil oder Titaneisen. (ZKr. 15. 337—65. 12/4. 89. [Dez. 88.] Wien, Min.-Mus. der Univ.) NIES.

**F. F. Gräff**, *Die Mineralien der Drusenräume in dem Buntsandsteine von Waldshut (Baden). Mit einem Holzschnitt. Carneol* bildet gewöhnlich die unterste Auskleidung der Drusenräume. M. SCHEID fand 93,74% $SiO_2$, 3,23% $Fe_2O_3$, 0,55% $H_2O$ bei 120° und 0,902% Glühverlust. Bei sechsstündigem Kochen mit KOH und $H_2O$ zu gleichen Teilen gingen 24,58% $SiO_2$ in Lösung. — *Quarz* ist das häufigste Material der Drusen; zunächst bildet er aufgewachsene Krystalle, an denen neben

der Säule die beiden Rhomboëder im Gleichgewicht entwickelt sind. Aus den R-Flächen ragen um ein weniges Teilflächen hervor, die aber der Hauptfläche vollkommen parallel liegen, so dafs es sich um Fortwachstumserscheinungen, nicht Ätzfiguren handelt. Mitunter kommen auch kleine, an beiden Enden der Vertikalaxe entwickelte und nur ganz lose mit einer Prismenkante aufgewachsene Quarzkrystalle vor, teils auf dem zuerst erwähnten Quarz, teils auf Flufsspat und Kalkspat aufgewachsen. — *Kalkspat* tritt in mehreren Typen auf. Der erste wird gewöhnlich mit $-\frac{1}{2}$ R. 16 R bezeichnet, ohne dafs es aber wegen der Krümmung der Flächen möglich wäre, für das letztere Symbol sicher bestätigende Messungen zu erhalten. Ferner wird häufig die sog. Linsenform beobachtet: $\frac{1}{2}$ R. $\infty$ R mit sehr niedriger Säule, oft durch Korrosion in ein Aggregat parallel zur Vertikalaxe liegender Nadeln aufgelöst. Sehr selten sind die Kombinationen $-\frac{1}{2}$ R. 4 R 3 und R.R3 als alleinige Form. Die chemische Prüfung ergab nur eine ganz geringe Beimengung von Eisen. — *Schwerspat.* An Formen wurden 18 verschiedene gemessen, darunter 117 als für Schwerspat neu. Die Winkelmessungen ergaben den MILLER'schen Werten so nahe liegende, dafs dessen Axensystem den Berechnungen zu grunde gelegt wurde. Der Typus ist teils ein dicktafelförmiger bis prismatischer durch Vorwiegen von 001, teils ein dünntafelförmiger nach derselben Fläche, teils ein pyramidaler mit vorherrschendem 111. Spektralanalytisch wurden nur Spuren von CaO nachgewiesen. — *Flufsspat* ist meist hellviolett gefärbt, selten farblos; eine gelbe Färbung liefs sich durch HCl zerstören und als von Eisen herrührend nachweisen. Aufser dem Würfel kommt noch ein mOn vor, welches gewöhnlich als 402 bezeichnet wird, von welchem aber der Vf. nachweist, dafs es ein neues, zwischen 402 und $^{11}/_{3}$ $O^{11}/_{5}$ liegendes ist. — *Dolomit* in kugeligen, aus kleinen Rhomboëdern zusammengesetzten Aggregaten wurde nur einmal beobachtet. — *Bleiglanz* bildet kleine Krystalle, Würfel und Oktaëder. — Endlich finden sich *Kupferkies* und *Strahlkies.* — Die Altersfolge der Mineralien ist: Karneol, Quarz, Flufsspat, Schwerspat, Kalkspat. Von Quarz und Flufsspat läfst sich zudem eine zweite Generation, jünger als Kalkspat, nachweisen. Die Kiese haben teils Quarz, teils Schwerspat zur Unterlage. Ein der Arbeit beigegebenes Profil zeigt, dafs die die Drusen bergende Schicht die oberste des Vogesensandsteines ist, direkt unter dem Röth. Dieser wird von Wellendolomit überlagert, welcher lokal erzreich ist und namentlich eine an Bleiglanz reiche Bank führt, und welchem wohl auch die Erze der Drusen entstammen. (ZKr. **15**. 376—86. 24/4. 89. [Sept. 88.] Freiburg.) NIES.

**W. S. Yeates,** *Pseudomorphosen von gediegenem Kupfer nach Kupferlasur von Grant County, Neumexioko.* Bis zu 35 kg schwere Stücke eines Erzes von der D. = 4,15 aus den Kupfergruben Copper Glance und Potosi in der genannten County, erwiesen sich bei näherer Unters. als sehr innige Gemenge von Kaolin und Kupfer in Krystallformen, von denen sich einige mit solchen der Kupferlasur durch Messungen identifizieren liefsen. Als Ursache der Reduktion des Kupfercarbonats werden „aus der Tiefe aufgestiegene vulkanische Dämpfe" angenommen, die das Kupfer in einem fein porösen Zustande hinterliefsen, so dafs sich der später abgesetzte Kaolin auf das innigste mit diesem „Kupferschwamme" mengen konnte. (Sil. [3.] **38**. 405—7. 1/11. [2/7.] 89. Washington. Nat. Mus.) NIES.

**E. Weinschenk,** *Über eine Beryllpseudomorphose.* Es handelt sich um das bekannte Vorkommen von Zwiesel bei Bodenmais. Der gewöhnlich in Quarz eingewachsene Beryll ist meist nur oberflächlich in Glimmer umgewandelt, stärker verändert ist solcher, welcher in Triphylin eingewachsen ist. Er ist nämlich in allen Stadien der Umwandlung zu dem sog. Pseudotriplit, dem aus einem Gemenge von Eisen- und Manganhydroxyd samt den Phosphaten der genannten Metalle bestehenden gewöhnlichen Umwandlungsprodukt des Triphylins zu beobachten. Vermutlich ist

des dieselbe Pseudomorphose, welche Sillem (1851) als „Brauneisenstein nach Beryll“ beschrieb. Der frische Beryll des betr. Fundortes ist nach dem Vf. durch eine sehr grofse Anzahl von Flüssigkeitseinschlüssen mit teilweise sehr beweglichen Libellen ausgezeichnet. (ZKr. **15**. 409—10. 12/4. 89. Greifswald.) Nies.

**H. Traube**, *Zinkhaltiger Aragonit von Tarnowitz in Oberschlesien.* Während die Krystalltypen des bleihaltigen Kalkcarbonats (*Tarnowitzit*) sich mehr denen des Witherits, als denen des Aragonits nähern, wurde neuerdings zu Tarnowitz ein dem Aragonit morphologisch nahestehendes, chemisch durch einen Gehalt an Zinkcarbonat ausgezeichnetes rhombisches Kalkcarbonat gefunden. Die Krystalle, zum Teil sehr flächenreich, tragen als vorwaltende Form 561 und haben einen Säulenwinkel = 71° 35′, und ein Axenverhältnis a : b : c = 0,6228 : 1 : 0,7207. Analysiert wurden:

1. und 2. *zinkhaltiger Aragonit;* 1. wasserhelle Krystalle, 2. krystallinische Krusten, 3. *Tarnowitzit.*

| | CaO | PbO | ZnO | $CO_2$[1] | Summe | $CaCO_3$ | $PbCO_3$ | $ZnCO_3$ | D. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 54,67 | 0,67 | 0,89 | 43,57 | 99,80 | 97,62 | 0,80 | 1,38 | 3,13 |
| 2. | 54,93 | 0,38 | 0,69 | 43,61 | 99,61 | 98,09 | 0,46 | 1,06 | 2,98 |
| 3. | 52,09 | 5,55 | Spur | 42,02 | 99,66 | 93,02 | 6,64 | Spur | 3,29. |

[1] Berechnet.

(ZKr. **15**. 410—12. 12/4. 89. Berlin. Lab. d. landw. Hochschule.) Nies.

**C. Vrba**, *Mineralogische Notizen. Mit zwei Tafeln und einem Holzschnitte. Strontianit von Altahlen.* Das von der Grube Wilhelmine bei Altahlen, 10 km NNO von Hamm, Westfalen, stammende Mineral wurde wegen der grofsen Ähnlichkeit seiner Krystallformen mit den Aragonitzwillingen von Herrengrund, Ungarn, zuerst für Aragonit gehalten, dann aber durch eine vorläufige, von Klaudi ausgeführte Analyse, sowie durch eine ausführliche Unters., der sich F. Kovář unterzog, als Strontianit erkannt, indem die letzt genannte Analyse 93,30% $SrCO_3$, 0,37% $CaCO_3$ und 0,87% $FeCO_3$ (Summe = 100,54) ergab, was einer Zus. von $10\,SrCO_3.CaCO_3$ entsprechen würde. Die bis 20 zu 16 mm grofsen, aber zu guten Messungen nur wenig geeigneten Krystallen sind vorwaltend von 110. 010. 001 gebildet, denen sich eine Mehrzahl untergeordneter Flächen, unter denen 031 zwar vom Aragonit bekannt, aber für Strontianit neu ist, anschliefst. Eine grofse Anzahl von Winkeln werden gemessen und mit den aus a : b : c = 0,60896 : 1 : 0,72365 berechneten verglichen. — *Calomel von Avala.* Die aus der Suplja Szetana im Avalagebirge bei Belgrad, Serbien, stammenden Handstücke bestehen aus einem bläulichgrauen, stark zerklüfteten und zerfressenen hornsteinartigen Quarz, von Adern eines weifsen krystallinischen Quarzes durchsetzt. In den Hohlräumen des Gesteines treten Quarz- und Schwerspatkrystalle auf, mit sehr schönen Zinnoberkryställchen entweder direkt überdeckt oder von denselben durch eine dazwischen liegende Eisenockerhaut getrennt. Als jüngste Bildung kommt dann mitunter gediegen Quecksilber und Calomel vor. Die Krystalle des letzteren erwiesen sich teils dick- oder dünntafelförmig nach 001, teils säulenförmig nach 100. Die Messungen, welche mit den aus a : c = 1 : 1,7229 berechneten Werten verglichen werden, ergaben für den Fundort im Zusammenhang mit älteren auf denselben bezüglichen Beobachtungen 21 Formen, während am Calomel überhaupt 38 Formen bekannt sind. Auch die mit vorkommenden Zinnober- und Schwerspatkrystalle unterlagen Kontrollmessungen. — *Realgar von Bosnien.* In den Hohlräumen eines grünlichgrauen, glimmerriechen, teilweise zersetzten Phyllites von Hrnza bei Kleßewo, Bosnien, kommen 1—4 mm grofse Realgarkrystalle vor, an denen sich 17 Gestalten nachweisen liefsen, darunter zwei für Realgar neue. — *Apatit von Pisek.* In Drusen des bekannten Pegmatits von Pisek kommen neben Glimmer, Beryll, Bertrandit, Turmalin u. Bergkrystall Apatite vor, bis 10 mm lang und ebenso breit, teils aufgewachsen und dann bald gelblich- und bläulichgrün, bald intensiv blau, bald

farblos und weifs, teils rundherum ausgebildet und in einer thonigen, die Drusenräume erfüllenden Masse eingebettet und dann schmutziggrün gefärbt. Die aufgewachsenen Apatite sind lang oder kurzsäulenförmig nach $10\bar{1}0$ oder pyramidal nach $10\bar{1}2$. Zahlreiche Messungen und Vergleichungen mit den aus $a:c = 1:0{,}734\,603$ berechneten Werten ergab die für Apatit neue Form 1.1.2.12. Eine Analyse der durchsichtigen, blafs bläulichgrünen Varietät, von F. Kovář ausgeführt, ergab:

1. Analyse. — 2. Berechnung, von dem Gehalt an $P_2O_5$ ausgehend. — 3. Werte der Formel:

| | $P_2O_5$ | CaO | MgO | Ca | Fl | Cl | Unl. | Summe | $D_{19°}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 41,35 | 55,15 | Spur | — | 3,56 | Spur | 0,81 | 100,87 | 3,094 |
| 2. | 41,35 | 48,90 | Spur | 4,47 | 3,56 | Spur | 0,81 | 99,09 | — |
| 3. | 42,26 | 49,98 | — | 3,97 | 3,79 | — | — | 100 | — |

*Bertrandit von Pisek.* An den Krystallen des mit dem Apatit vorkommenden Bertrandits wird ein bisher noch nicht beobachtetes Zwillingsgesetz nachgewiesen, Zwillings- und Verwachsungsebene 041 (nach der von Vrba angenommenen Aufstellungsweise, welche sich von der von Des Cloizeaux vorgeschlagenen dadurch unterscheidet, dafs 130 nach Descl. = 101 nach Vrba und 010 nach Descl. = 001 nach Vrba ist). (ZKr. **15**. 449—72. 4/6. 89. Prag.) Nies.

**C. Hintze,** *Über Topas aus Südwestafrika.* Das Material wurde von G. Gürich an zwei Stellen im Damaralande gesammelt. Am ersten Fundorte, dem Viehposten Hauneib am Kanflusse an der Südwestecke des Bockberges, ist der Topas in säulenförmigen Krystallen in Drusen eines einem dünnschieferigen grünen Gneise eingelagerten Quarzes enthalten. Von der Fundstelle nach Osten wird der Topas Gemengteil des Gesteins, um, noch weiter entfernt, durch Turmalin, Feldspat und Glimmer abgelöst zu werden, so dafs ein Pegmatit entsteht. Das Vorkommen ist demjenigen vom Schneckenstein um so ähnlicher, als auch das sogenannte Steinmark in den Quarzdrusen nicht fehlt. Eine Anzahl von Messungen ergab gute Übereinstimmung der Winkel untereinander und mit den von v. Kokscharow für russische Topase angegebenen Zahlen. Am zweiten Fundorte, dem Keinsberge, handelt es sich um lose Krystalle, die mit Quarz- und Beryllfragmenten vorkommen und bei der Messung ziemlich hohe Differenzen sowohl für gleiche Winkel an demselben Krystall, als besonders an verschiedenen Krystallen ergaben. Aus den besten Messungen berechnet Hintze das Axenverhältnis: $a:b:c = 0{,}52761:1:0{,}95063$. D. 3,570. (ZKr. **15**. 505—9. 4/6. 89. Breslau.) Nies.

**Mitteilungen** *aus dem mineralogischen Institut der Universität Strafsburg.* **H. Bücking,** *Glaserit, Blödit, Kainit und Boracit von Douglashall bei Westeregeln. Mit einer Tafel. 1. Glaserit.* Die meist gegen 5 mm, in einzelnen Fällen aber auch gegen 20 mm grofsen Krystalle liegen einzeln oder zu Gruppen vereint in dem Astrakanit, welcher, mit Steinsalz verwachsen, eine Ablagerung von wechselnder Mächtigkeit in der Kieseritregion bildet. Die meisten Krystalle sind sofort als rhomboëdrische Form erkennbar, einige erinnern an rhombische, andere besitzen grofse Ähnlichkeit mit den Durchkreuzungsdrillingen des Aragonits. Sorgsame Messungen bewiesen die Zugehörigkeit zum hexagonalen Systeme und führten zu den Elementen $a:c = 1:1{,}2879$. Die Doppelbrechung ist positiv. A. Geserick führte die folgenden Analysen aus, von denen sich Nr. 1 auf eine etwas dunkler gefärbte Probe bezieht. Chlornatrium ist als Einschluſs vorhanden; es gelang, isolierte Stücke dieser Einschlüsse als einfach brechend und als aus 80 % NaCl und 20 % KCl bestehend nachzuweisen. Den Analysen beigefügt sind die Werte der Formel: $5K_2SO_4.2Na_2SO_4$ (Nr. 4) und $3K_2SO_4.Na_2SO_4$ (Nr. 5):

| | $K_2SO_4$ | $Na_2SO_4$ | $MgSO_4$ | NaCl | Unl. | $H_2O$ | Summe | D. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 66,5 | 22,0 | — | 10,1 | 0,4 | 1,0 | 100 | 2,632 |
| 2. | 67,3 | 18,2 | — | 11,6 | — | 2,9 | 100 | bis |
| 3. | 58,7 | 19,5 | 3,4 | 14,4 | 0,1 | 3,9 | 100 | 2,656 |
| 4. | 75,4 | 24,6 | — | — | — | — | 100 | — |
| 5. | 78,6 | 21,4 | — | — | — | — | 100 | — |

Nahe verwandt mit dem Glaserit, und zwar auch in krystallographischer Beziehung, ist SCACCHI's *Aphthalos* vom Vesuv *(Aphthalit, Aphthitalit, Aphthalose)*, während für VOM RATH's *Arcanit* von Racalmuto das rhombische System angegeben wird. Aber auch für dieses Mineral erhielt BÜCKING eine auf optische Einaxigkeit hinweisende Rk., so daſs er auch diesem ein hexagonales (rhomboëdrisches) System zuzusprechen geneigt ist. Er macht darauf aufmerksam, daſs die gewöhnlich dem Glaserit und seinen Verwandten beigegebenen Abbildungen rhombischer Krystallformen sich nicht auf natürliche Vorkommnisse, sondern auf künstliche Krystalle beziehen.

2. *Blödit (Astrakanit).* Der Messung unterworfen wurde ein 3 mm groſser, sehr flächenreicher Krystall, welcher neben einer Anzahl kleinerer mit Glaserit zusammen im dichten Astrakanit vorkam. Die Messungen ergaben eine gute Übereinstimmung mit den von GROTH und HINTZE gefundenen Zahlen. Wie eine Nachschrift besagt, sind neuerdings in mit Lauge ausgefüllten Drusen des Astrakanitgesteins 50 zu 40 zu 20 mm groſse Blöditkrystalle aufgefunden worden, welche wegen ihrer modellartigen Schärfe und schöner Beschaffenheit der Flächen ein vorzügliches Untersuchungsmaterial zu werden versprechen.

3. *Kainit.* Etwa 3—4 mm groſse Krystalle fanden sich in einem Lager derben Kainits in der Kieseritregion und lieſsen gute Messungen zu, aus denen die Axenelemente zu a : b : c = 1,2138 : 1 : 0,5862; ac = 85° 0′ berechnet wurden. Eine von G. LINCK ausgeführte Analyse ergab folgende Werte, mit denen diejenigen der Formel $MgSO_4.KCl.3H_2O$ verglichen werden:

| | Cl | K | MgO | $SO_3$ | $H_2O$ | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Gef. | 13,97 | 14,99 | 16,61 | 34,30 | 21,11 | 100,98 |
| Ber. | 14,29 | 15,70 | 16,10 | 32,19 | 21,72 | 100. |

4. *Boracit.* Im Carnallit finden sich regelmäſsig vereinzelte kleine (1 mm groſse) Kryställchen vor; früher aber sind sehr schöne, bis 3 mm groſse wasserhelle und bis 5 mm groſse lichtgrün gefärbte vorgekommen, von denen etwa 1500 Exemplare zur Verfügung standen und einzelne flächenreiche, bald hexaëdrische, bald tetraëdrische Krystalle zur Messung lieferten, welche an für Boracit neuen Formen 014, 144, 188 und 1.16.16 berechnen lieſs. Die grüne Färbung dürfte von Eisenoxydul herrühren, von dem WENSE 7,9 % nachwies. (ZKr. **15**. 561—75. 12/7. [9/3.] 89. Straſsburg.) NIES.

**J. Valentin,** *Über Baryt aus dem Kronthal im Elsaſs; natürliche und künstliche Ätzfiguren. Mit 8 Holzschnitten.* Ein Vorkommen von Schwerspat in schönen durchsichtigen Krystallen auf Klüften des mittleren Buntsandsteins der genannten Lokalität wird zu Messungen benutzt, aus denen sich das Axenverhältnis a : b : c = 0,8146 : 1 : 1,3119 ergiebt. Ferner werden die an diesem und anderen Vorkommnissen als natürliche Ätzfiguren zu deutenden Erscheinungen aufgesucht und mit den durch kohlensaures Alkali, Ätznatron und konz. Schwefelsäure künstlich erzeugten Ätzfiguren verglichen. Keine derselben läſst sich im Sinne einer Hemimorphie des Schwerpats ausdeuten, es seien denn gewisse auf der Basis der Kronthaler Schwerspate gewonnene Figuren, welche aber zu zart und zu klein waren, um mit Sicherheit interpretiert zu werden. (ZKr. **15**. 576—84. 12/7. 89. Straſsburg.) NIES.

**N. V. Ussing**, *Untersuchungen der Mineralien von Fiskernäs an der Westküste von Grönland. Mit zwei Holzschnitten.* Die Arbeit bezieht sich auf das Vorkommen des Sapphirins und der ihn begleitenden Mineralien. Die das Mineral tragenden Gesteine sind in unregelmäfsig begrenzten Partien dem Glimmerschiefer und Gneis eingelagert und lassen zweierlei Mineralassociationen erkennen. Die Hauptbestandteile des ersten Typus bilden Sapphirin, Glimmer, Gedrit und monokline Hornblende, so zwar dafs die beiden letztgenannten Mineralien sich der relativen Menge nach gegenseitig vertreten. Untergeordnet kommt Cordierit vor, stellenweise, aber dann ziemlich reichlich Anorthit und Kornerupin. Unter allen zusammensetzenden Mineralien ist der Sapphirin, bekanntlich das an Silicium ärmste Silikat, am ältesten, doch scheint seine Bildungsperiode noch in die der anderen Mineralien hineingeragt zu haben. Er ist in diesem Gesteinstypus durch tafelförmige Krystallentwickelung und hellblaue Farbe ausgezeichnet, während der Sapphirin des zweiten Gesteinstypus dunkler gefärbt ist und nur in Körnern, nicht Krystallen vorkommt. Hinzu tritt im zweiten Typus Bronzit, Pleonast und ein hellbrauner Glimmer.

1. *Sapphirin.* Ein sorgsames Aussuchen des zerkleinerten Materiales lieferte genug, auch seitlich gesetzmäfsig begrenzte Tafeln, um das Krystallsystem als monoklin mit den Elementen $a : b : c = 0{,}65 : 1 : 0{,}93$; $ac = 79° 30'$ angeben zu können. Dabei liefs sich die Lage der Ätzfiguren auf den Krystallplatten (durch saures schwefelsaures Kali hervorgebracht: Flufssäure wirkt nicht auf Sapphirin) benutzen, da sich herausstellte, dafs ihre längere Dimension immer dem Klinodoma parallel geht. Der Sapphirin ist durch schönen Dichroismus (eine Richtung farblos, die anderen beiden blau) ausgezeichnet, die Härte ist 7—8, D. 3,486. Zur Analyse diente sorgsam unter Anwendung der ROHRBACH'schen Lsg. ausgelesenes Material. Den Werten der Analyse beigefügt sind diejenigen der Formel $Mg_6Al_{12}Si_2O_{27}$:

| | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | FeO | MgO | Glühv. | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Gef. | 12,83 | 65,29 | 0,93 | 0,65 | 19,78 | 0,31 | 99,79 |
| Ber. | 12,88 | 65,66 | — | — | 21,46 | — | 100. |

2. *Kornerupin.* Die weifsen, radial- oder parallelfaserigen Aggregate, die mit Sillimanit eine grofse Ähnlichkeit besitzen, lassen nur selten Krystallflächen erkennen, immerhin genügend häufig, um das Krystallsystem als rhombisch zu bestimmen und für $a : b = 0{,}854 : 1$ zu berechnen. Der Säulenwinkel ist im Mittel $81° 0'$, während derselbe an SAUER's Prismatin $= 81° 31'$ gefunden wurde. Da auch die D. für beide Mineralien nicht sehr different ist (Kornerupin = 3,273, Prismatin = 3,341), so ist der Vf. geneigt, beide Mineralien als identisch anzunehmen, obgleich die Analysen, wie der Vergleich zeigt, namentlich durch den Gehalt an Alkalien im Prismatin, durch das Fehlen derselben im Kornerupin, wenig stimmen: LORENZEN's Analyse ist mit sehr wenig Material ausgeführt worden.

| | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | FeO | MgO | $Na_2O$ | $K_2O$ | $H_2O$ | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. LORENZEN, Kornerupin | 30,90 | 46,79 | 2,02 | — | 19,46 | — | — | 1,30 | 100,47 |
| 2. SAUER, Prismatin | 30,89 | 43,06 | — | 6,28 | 15,08 | 2,04 | 0,79 | 1,36 | 90,50. |

4. *Gedrit.* Das Mineral kommt in farblosen Körnern oder in kurzprismatischen Stücken, selten bis 1 cm breit vor. Da Endflächen fehlen, läfst sich nur der Säulenwinkel (55° 5′ bis 55° 18′, sowie das Verhältnis der Horizontalaxen $a : b = 0{,}5229 : 1$) bestimmen. D. 3,100. Den Werten der Analyse (Nr. 1) sind korrigierte Werte (Umrechnung des $Fe_2O_3$ zu $Al_2O_3$, des FeO zu MgO und des $H_2O$ zu $Na_2O$) beigefügt, sowie diejenigen der Formel $(Na,H)_2SiO_3.6MgSiO_3.2Al_2O_3$ (Nr. 3).

| | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | FeO | MgO | $Na_2O$ | $H_2O$ | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. (gef.) | 46,18 | 21,78 | 0,44 | 2,77 | 25,05 | 2,30 | 1,37 | 99,89 |
| 2. (korr.) | 45,34 | 21,66 | — | — | 26,11 | 6,89 | — | 10 |
| 3. (ber.) | 45,36 | 22,03 | — | — | 25,92 | 6,69 | — | 100. |

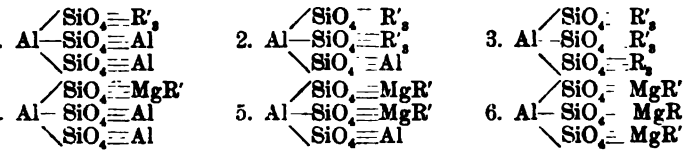
Beigegeben ist eine Zusammenstellung von Analysen rhombischer Hornblenden, verglichen mit den optischen Axen, um zu zeigen, daſs bei aller Variabilität der optischen Axenwinkel doch der Satz nicht richtig ist, daſs die Anthophyllite (thonerdearmen rhombischen Hornblenden) optisch positiv, die thonerdereichen, die Gedrite, dagegen negativ seien.

4. *Pargasit.* Von monokliner Hornblende kommen zwei Varietäten vor, eine grünlichgelbe als konstanter Begleiter des Sapphirins (D. 3,054) und eine seltenere, chromhaltige, smaragdgrüne mit der D. 3,064 und einem Säulenwinkel = 55° 32′ bis 55° 49′. Von DES CLOIZEAUX als Tremolit bezeichnet, wurde sie von LORENZEN dem Pargasit zugezählt.

5. *Bronzit.* Endflächen sind nie vorhanden; der Prismenwinkel wurde zu 87° 38′ bis 88° 44′, die D. 3,205 bestimmt. Auf diesen Bronzit bezieht der Vf. die Analyse LORENZEN's, welche Derselbe als *Kupferit* betreffend bezeichnete. (ZKr. 15. 606—615. 12/7. 89. Kopenhagen.) NIES.

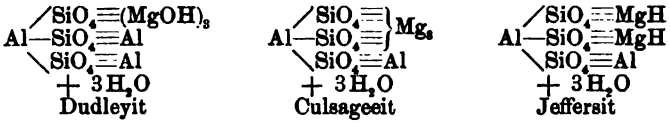
**H. v. Foullon,** *Über den Prehnit von Floitenthal.* Derselbe ist ein Neubildungsprod. auf Gneis und wird begleitet von in folgender Altersfolge auskrystallisierten Mineralien, nämlich Adular, Quarz, Muscovit, Periklin, Apatit, lichtgelbem Epidot und Chloritstaub (letzterer in verschiedenen Generationen); die jüngste Bildung dieser Reihe ist aber der Prehnit selbst, welcher dem Hyalith nicht unähnliche Krusten bildet. Aus dem wirren Aggregate lieſsen sich einige deutlicher hervortretende Kryställchen nach ihrer Form bestimmen, welche ergab: $\infty\breve{P}\infty$ (100), $\infty P$ (110), $0P$ (001). Der Prismenwinkel wurde zu 83°45′ gemessen. Ein nach der b-Axe gestrecktes, 1,4 mm langes Kryställchen zeigte, im Querschnitt bei gekreuzten Nikols untersucht, keine gleichmäſsige Auslöschung, sondern eine Art Felderteilung, die durch zwei die Mitte des Durchschnittes unter dem Betrage des Prismenwinkels kreuzende lichte Balken erzeugt wird. Diese Erscheinung harmoniert mit den schon von MALLARD beschriebenen optischen Anomalien am Prehnit, welche sich jedoch vorläufig wenigstens noch mit dem rhombischen System, das für denselben angenommen wird, in Einklang bringen lassen. (VWi. 1889. 197—201. [31/7. 89.].) SAUER.

**F. W. Clarke,** *Theoretische Betrachtungen über die Gruppe der Glimmer.* Der Vf. spricht sich gegen TSCHERMAK's Auffassung der Zusammensetung der Glimmer aus, namentlich weil unter den vier Silikaten: $R'_6Al_6Si_6O_{24}$; $Mg_{12}Si_8O_{24}$; $H_8Si_{10}O_{24}$ und $Fl_{24}Si_{10}O_8$, welche TSCHERMAK als in isomorpher Mischung in den Glimmern bestehend annimmt, nur das erste wirklich existiert, während die anderen hypothetischer Natur sind. Ferner nimmt der Vf. $Al_2$ nicht, wie TSCHERMAK, als sechswertig, sondern vielmehr Al als dreiwertig an und stellt zunächst folgende sechs möglichen Derivate von $Al_4(SiO_4)_3$ zugleich als Bestandteile der Glimmer auf:

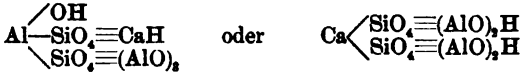



und fügt noch als 7. möglichen Bestandteil das bivalente Analogon von Nr. 3: $Al_2(SiO_4)_6Mg_9$ bei. Vorausgesetzt, daſs man einen vorhandenen Fluorgehalt als — Mg—Fl oder als — Al=$Fl_2$ der Einwertigkeit zugesellt, so ordnen sich alle Glimmer der Annahme dieser Typen oder isomorpher Mischungen derselben unter. Nr. 1 entspricht den Muskoviten und Paragoniten, Nr. 6 vielen Phlogopiten, und da man Nr. 2 als Mischung von Nr. 1 und 3, Nr. 5 als solche von 4 und 6, und endlich Nr. 6 als solche von 3 und 7 auffassen kann, so sind alle Glimmer auf die Typen Nr. 1, 3, 4 und 7 oder auf isomorphe Mischungen derselben zurückzuführen. Ein bei Glimmer-

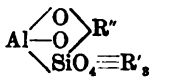
analysen sich ergebender Überschufs von Sauerstoff gegenüber dem in diesen Typenformeln vorgesehenen Silicium kann als in der Gruppe — Al⌶O, äquivalent mit — Al⌶Fl$_2$ angenommen und dem R' beigerechnet werden. Für ein Defizit im Gehalte an O nimmt CLARKE ähnliche Verhältnisse, wie bei den Mischlingsfeldspaten an: Mischungen von Salzen der beiden Säuren $H_4Si_2O_8$ und $H_4SiO_4$, so dafs, wenn für die beiden Atomgruppen $SiO_4$ und $Si_2O_8$ der gemeinschaftliche Buchstabe X eingeführt wird, alle Glimmer zwischen den beiden Grenzen $Al_2X_2R'_2$ und $AlX_3R'_9$ schwanken würden. Des Näheren bespricht nun CLARKE folgende Glimmer: 1. *Muskovit*: die meisten Analysen sind auf den Spezialfall von Formel Nr. 1 $Al_3(SiO_4)_3KH_2$ beziehbar, namentlich wenn man einen etwaigen Gehalt an MgO oder FeO nach Formel 6 in Abzug bringt; Fluorgehalt tritt als $AlFl_2$ mehr an die Stelle von H, als an diejenige von K. Etwas verschieden und durch einen Überschufs an Si gegenüber O ausgezeichnet, sind TSCHERMAK's *Phengite*: CLARKE erklärt sie durch isomorphe Beimengung von $Al_3(Si_2O_8)_3KH_2$, indem er solche siliciumreiche Glimmer als *phengitische* bezeichnet. — 2. *Lepidolith*: die beiden Verbindungen $AlX_3R'_9$ und $Al_2X_2R'_2$ verhalten sich meist wie 1 : 1, in einzelnen hierher zählenden Glimmern herrscht das zweite Molekül vor. — 3. *Phlogopite*: sie sind meist auf die Formel $AlX_3Mg_3R'_2$ beziehbar, obgleich gerade hier nicht unbedeutende Abweichungen vorzukommen scheinen; für gewisse *Vermikulite* giebt CLARKE folgende, von der Phlogopitformel ableitbare Formeln als Beweis, wie sich genetische Bezüge bei Annahme der betr. Formeln einfach gestalten:




4. Die *Ferromagnesiumglimmer* (*Biotit, Lepidomelan, Annit, Haughtonit, Siderophyllit*): ein grofser Bruchteil der vorhandenen Analysen gestattet einen Bezug auf isomorphe Mischungen der drei Glieder $AlX_4R''_2R'_3$, $AlX_3R'_9$ u. $Al_2X_2R'_2$, von denen das zweite und dritte oft = 0 ist. — 5. *Margarit*: die Frage seiner Zugehörigkeit zu den Glimmern offen lassend, giebt ihm CLARKE die einfache Formel $H_2CaAl_4Si_2O_{12}$, welche sich als:




auffassen läfst. — 6. *Klintonit*-Gruppe (*Seybertit, Brandisit, Xanthophyllit, Chloritoid, Masonit, Ottrelith, Sismondin, Sapphirin*): alle, vielleicht mit Ausnahme des Sapphirins, lassen sich ungezwungen der einfachen Formel:




unterordnen. (Sil. [3.] **38**. 384—93. 1/11. 15/7. 89. Washington.) NIES.

**J. F. Kemp**, *Über gewisse porphyrische Gesteine im nordwestlichen New-Jersey. Mit einem Holzschnitt (geologischer Kartenskizze)*. Die betreffenden Gesteine, welche nach dem Resultate der Unters. als Biotitaugitporphyrite bezeichnet werden, durchbrechen in der genannten Gegend an etwa 8 Stellen die Hudson-River-Schiefer, von denen sie zahlreiche Fragmente eingeschlossen enthalten, übrigens ohne jede sichtbare Umänderung derselben. In sehr feinkörniger Grundmasse liegen porphyrisch ausgeschieden tiefbraune bis schwarze Biotite von mikroskopischer Kleinheit bis 5 cm Gröfse und Augite, oft serpentinisiert, während Hornblende niemals beobachtet wurde. Ein dem Anorthit nahe stehender Plagioklas ist makroskopisch selten erkennbar, nimmt

aber einen sehr hervorragenden Anteil an der Zus. der Grundmasse, in der aufserdem besonders Biotit, Magneteisen und Apatit vertreten ist. Das letztgenannte Mineral ist in sehr verschiedener Gröfsenentwickelung seiner hexagonalen Prismen charakteristisch für das Gestein und gab früher zu dem Irrtum Veranlassung, dasselbe als Nephelin führend zu bezeichnen. An Analysen enthält die Arbeit:

1. *Biotit*, 2. u. 3. Bauschanalysen zweier Gesteinsproben, von denen Nr. 3 mit Säuren stark aufbraust.

| | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | CaO | MgO | $K_2O$ | $Na_2O$ | Glühv. | Summe | D. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 34,61 | 15,74 | 8,52 | Spur | 20,03 | 17,14 | Spur | 2,80 | 98,84 | — |
| 2. | 40,47 | 11,86 | 17,44 | 16,80 | 3,10 | 4,21 | 1,90 | 3,60 | 99,38 | 3,102 |
| 3. | 31,80 | 18,78 | 15,20 | 14,60 | 3,32 | 5,07 | 1,10 | 8,10 | 98,92[1] | 2,939. |

[1] Einschliefslich 0,95 % $P_2O_5$.

(Sil. [3.] **38**. 130—34. 1/8. 89. Cornell Univ. Geol. Lab.) NIES.

**H. H. Darton**, *Über die in Stromform und als intrusive Einlagerungen vorkommenden Trappe des Newark Schichtensystems in New-Jersey.* Indem er die Bezeichnung Newark Schichtensystem als Namen für alle mesozoischen Schichten von Trias bis Jura fixiert, schliefst sich der Vf. hinsichtlich der Bildungsweise der mit diesen Schichten verbundenen Eruptivgesteine einer zuerst von DAVIS 1882 aufgestellten Ansicht an, wonach die betr. Gesteine teils „extrusiver", teils „intrusiver" Natur sind. Für erstere Kategorie ist Konformität zur Unterlage, blasige Struktur und starke Verwitterung an der oberen Grenze, das Fehlen jeder Einwirkung auf das Nachbargestein und das Auftreten von Breccienbildungen charakteristisch, für die intrusiven Gesteine Diskordanz gegen die umgebenden Schichten, starke Kontaktmetamorphose der benachbarten Gesteine und das Fehlen der blasigen Struktur, sowie der Breccienbildungen bezeichnend. (Sil. [3.] **38**. 134—39. 1/8. 89.) NIES.

**E. O. Hovey**, *Beobachtungen über einige der Trappvorkommnisse der Umgegend von East Haren und Branford, Connecticut. Mit einer Tafel (geol. Karte).* Die Arbeit ist wesentlich stratigraphischen Inhalts und beschäftigt sich mit den Diabasvorkommnissen in Lager- und Gangform der genannten Gegend in teilweiser Polemik gegen frühere Auffassungen. Alle Lager, sowohl die des dichten, als des mandelsteinförmigen Diabases werden als auf „intrusivem" Wege gebildet angenommen, für die Gänge im Gegensatz zu früheren Behauptungen gelegentlich mandelsteinartige Struktur an den Salbändern nachgewiesen. Dem Alter nach sollen die eruptiven Massen zum Teil älter, zum Teil jünger als die jüngsten der mit ihnen in Kontakt tretenden Triassandsteine und -schiefer sein. Von Kontaktwirkungen werden die bekannten, auf Frittung und Bleichung, sowie auf Bildung von Zeolithen in Hohlräumen des Sandsteins besprochen und für die Gänge eine Wirkungssphäre von etwa 0,1 ihrer Mächtigkeit konstatiert. Analysen sind der Arbeit nicht beigegeben, wohl aber wird durch mikroskopische Unterss. die Diabasnatur des „Trappes" festgestellt: der Augit ist fast ausnahmslos zu Chlorit und Magneteisen zersetzt. (Sil. [3.] **38**. 361—83. 1/11. 89. [Jun.] New-Haven. Yale Univ.) NIES.

**W. v. Gümbel**, *Über einen aufrechtstehenden Kohlenstamm der Pilsener Mulde.* Auf der Frisch-Glücker-Zeche der Thurn- u. -Taxis'schen Steinkohlengrube bei Littitz unfern Pilsen wurde im sog. Hangendflötze ein Baumstrunk bloſsgelegt, der etwa 1 m Durchmesser besafs und auf eine Höhe von 4 m aufwärts durch verschiedene Schichten verfolgt wurde, ohne dafs das obere Ende zum Vorschein kam. An seiner Basis unmittelbar auf dem Flötz aufsitzend, verbreitert sich derselbe nach unten und zeigt wurzelähnliche Ausläufer. Das Innere des Stammes ist mit Sandstein ausgefüllt, die äufsere Schicht besteht aus einer bis 10 mm dicken, z. Tl. abgesprungenen kohligen Rinde; Quergliederung, wie Blatt- oder Nadelansätze, waren nicht zu be-

merken. Am besten stimmt der Gesamthabitus des Stammes mit Cycadites columnaris Prest. überein. Bei Behandlung mit $KClO_3$ und $HNO_3$ wird die Kohlensubstanz schnell zersetzt; die zurückbleibenden Flocken ergeben sich bei mkr. Betrachtung deutlich als Reste einer Rindenschicht zu erkennen; man kann sogar noch eine zarte Streifung der Zellwände wahrnehmen. Dieses Vorkommen liefert wiederum einen schönen Beleg dafür, dafs es nicht nötig ist, für das Zustandekommen von Steinkohlenbildungen einen beträchtlichen Druck zu Hilfe zu nehmen. (VWi. 1889. 203 bis 204. [31/8. 89.].) SAUER.

**J. E. Hibsch**, *Der Doleritstock und das Vorkommen von Blei- und Silbererzen bei Rongstock im böhmischen Mittelgebirge.* Nahe dem Zentrum des böhmischen Mittelgebirges in der 400 m tiefen Thalfurche der Elbe findet sich am linken Ufer bei Rongstock eine früher als Syenit oder syenitischer Grünstein bezeichnete Gesteinsmasse entblöfst, welche 500 m in horizontaler und 200 m in vertikaler Richtung mifst und sich als ein *Dolerit*, ein postcretaceïsches Basaltgestein mit hypidiomorphkörniger Struktur herausgestellt hat. Es ist ein Plagioklasbasalt mit stark korrodierter Hornblende, Titanit, Apatit und Eisenerzen. Olivin ist selten, Glasgrund fehlt vollständig. Auf der gegenüberliegenden Elbseite tritt das von JOKELY und BOŘICKY bereits als Dolerit beschriebene Gestein vom „Leichenberge" zu Tage, mikropetrographisch von gleicher Struktur und Zus. wie ersteres Vorkommen und unbedingt nur einen durch Erosion abgetrennten Teil desselben bildend. Von ganz besonderem Interesse sind nun die exogenen Kontakterscheinungen dieses *„tertiären Basaltlaccolithen"*. Die Kontaktwirkungen auf die umgebenden Bakulitenmergel äufsern sich bis zu einer Entfernung von 800 m; zunächst verlieren dieselben ihre Dünnschiefrigkeit, werden härter und dunkler; bei 500 m vom Kontakt werden die früher scharf begrenzten Foraminiferengehäuse undeutlich; bei 400 m verschwinden dieselben gänzlich; der Hohlraum erfüllt sich mit körnigem Kalk; bei 200 m wird die Färbung der veränderten Mergel wieder hell; krystallinischer Kalk wird häufiger, *Epidot* erscheint in einzeln Nestern, bei 100—50 m bereits in Lagen. Inzwischen ist aus dem Bkaulitenmergel ein weifsgraues, hartes, durchaus krystallines Gestein geworden, welches neben Epidot dicht am Kontakt noch doppeltbrechenden Granat enthält oder mit anderen Worten in einen ziemlich typischen Kalksilikathornfels übergegangen ist.

Sein Stock samt den ihn umgebenden cretacëischen Schichten wird von zahlreichen jüngeren Gängen von Phonolith, Tephrit und Trachyt durchsetzt; namentlich letztere sind reich an Eisenkies; unter z. Tl. anderen Verhältnissen treten in der Nähe von Rongstock noch auf: Bleiglanz (0,036% Ag), Zinkblende, seltener Kupferglanz und Kupferkies, auf welche Erze früher, nicht mehr jetzt, Bergbau betrieben wurde. Mit Vorliebe fanden sich diese Erze als Schnüre in einer hauptsächlich aus den Bruchstücken des Kalksilikathornfelses gebildeten Breccie. (VWi. 1889. 204—10. [31/7.].) SAUER.

**B. Kosmann**, *Die Bedeutung des Hydratwassers in der Zusammensetzung der Braunkohle für die Brikettierung derselben.* „Die Thatsache, dafs der Wassergehalt der ihrer hygroskopischen Feuchtigkeit beraubten Braunkohle als chemisch gebundener für den weiteren Trockenprozefs gewissen chemischen Gesetzen unterliegt, ist von grundlegender Bedeutung für die physikalischen und chemischen Eigenschaften der aus der Trocknung hervorgehenden Kohle." — „Mit fortschreitender Entwässerung der Substanz vollzieht sich eine Polymerisation der Art, dafs die noch wasserhaltenden Teile entsprechend dem sich mindernden Wassergehalte in Verbb. von höherer Verbindungswärme oder Wärmetönung übergehen." Damit steht eine Steigerung der chemischen Reaktionsfähigkeit, d. h. Erhöhung der Entzündlichkeit der Braunkohlensubstanz in Verb., welche die vielfachen Explosionen bei der Brikettfabrikation verursacht. Im Trockenprozefs ist darum eine Überhitzung der Braunkohlen zu ver-

meiden, was dadurch zu erreichen wäre, dafs man die Trocknung unter Anwendung von Evakuation betreibe. (Deutsche Kohlentzg. 1889. 1—3. Separat.) SAUER.

**W. Sonne,** *Zusammensetzung einiger Brunnen- und Quellwässer des Gr. Hessen.* Die mitgeteilten Analysen beziehen sich auf Punkte der Prov. Starkenburg (mit den Ortschaften Pfungstadt, Langen, Gr. Umstadt und Babenhausen), sowie solche der Provinz Rheinhessen mit Nieder-Ingelheim, Armsheim, Mommenheim, Sprendlingen, der Prov. Oberhessen mit der Stadt Alsfeld. Im allgemeinen ergiebt sich eine bessere Beschaffenheit der in Starkenburg liegenden Brunnen als jener in Rheinhessen, welche z. Tl. hohe Gehalte an Cl und $HNO_3$ aufweisen. Ein Extrem in dieser Hinsicht bietet der Pfarrbrunnen in Mommenheim dar, mit 955,53 mg Cl und 539,1 mg $HNO_3$ im Liter. (Gew.-Bl. f. Hessen. 1889. 333—38. August.) SAUER.

## Patente.

**Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning,** Höchst a. M. *Darstellung von Campheraldehyd.* Campher vereinigt sich mit Ameisenäther in Ggw. von Natriumäthylat unter Alkoholaustritt zu Campheraldehyd oder Formylcampher nach der Gleichung:

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix} + CHO.OC_2H_5 = C_8H_{14}<\begin{matrix}CH-COH\\CO\end{matrix} + C_2H_5.OH,$$

und zwar leichter bei Anwendung von metallischem Natrium als von Natriumäthylat. Am besten löst man zunächst Natrium (1 Atom) in einer Lsg. von Campher (1 Mol.) in Toluol durch Erwärmen auf und fügt unter Abkühlung 1 Mol. Ameisenäther hinzu. Nach längerem Stehen wird in Eiswasser gegossen und die alk. Lsg., welche den Campheraldehyd in Form des Natriumsalzes enthält, von dem aufschwimmenden Toluol getrennt. Die alk. Lsg. wird mit Essigsäure angesäuert und der ölige, ausgeschiedene Aldehyd mit Ä. aufgenommen. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterbleibt die Verb. als Öl, welches nach einigem Stehen krystallinisch erstarrt. Der in solcher Weise erhaltene Campheraldehyd schmilzt bei 76—78°, hat saure Eigenschaften und ist leicht in Alkalien löslich.

Die Bildung des Campheraldehyds kann auch als eine Umsetzung zwischen Natriumcampher und Ameisenäther in folgender Weise betrachtet werden:

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\CHNa\end{matrix} + COH.OC_2H_5 = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\C(Na)-COH\end{matrix} + C_2H_5.OH.$$

Der Campheraldehyd dient als Ausgangsmaterial zur Darst. von Prodd., welche in der medizinischen Praxis Verwendung finden sollen, und soll selbst als Arzneimittel eingeführt werden. (Pbl. **10**. 777. DRP. 49165. 12/3. 89. III. Zus. Pat. zu 40747. 20/2. 87; **87**. 1423.)

**C. F. Boehringer und Söhne,** Waldhof bei Mannheim. *Darstellung von Cocaïnhalogenalkylen.* Erwärmt man Cocaïn mit den Chloriden, Bromiden oder Jodiden des Methylalkohols, Äthylalkohols, Propylalkohols, Butylalkohols etc., so findet eine Addition der genannten Körper statt. Die neuen Verbindungen sind meistens schön krystallisiert und physiologisch wirksam. (Pbl. **10**. 556. DRP. 48273. 9/10. 88.)

**C. F. Boehringer und Söhne,** Waldhof bei Mannheim. *Darstellung von Oxydationsprodukten des Benzoylecgonins und des Ecgonins, genannt Cocaylbenzoyloxyessigsäure und Cocayloxyessigsäure.* Die Spaltungsprodukte des Cocaïns: Benzoylecgonin und Ecgonin gehen bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali in verd. wss. Lsg. in um ein Kohlenstoffatom und zwei Wasserstoffatome ärmere stickstoffhaltige Säuren, nämlich Cocaylbenzoyloxyessigsäure, bezw. Cocayloxyessigsäure über. Löst man die Cocayloxyessigsäure oder ihre Salze in Methyl-, Äthyl-, etc. -alkohol und leitet Salzsäure ein, so entstehen die entsprechenden Ester. (Pbl. **10**. 556. DRP. 48274. 9/10. 88.)

**J. Thomson**, London, *Darstellung von antiseptischen Seifen.* Der noch nicht erstarrten oder im Wasserbade wieder erweichten Seifenmasse giebt man einen Zusatz von Quecksilberjodid, in Jodkalium im Überschufs gel. oder von Quecksilbercarbolat oder -cyanid, in Kali- oder Natronlauge im Überschufs gel. Diese Salze des Quecksilbers unterscheiden sich von dem bisher zum gleichen Zwecke benutzten Quecksilberchlorid dadurch, dafs sie sich mit der Seife nicht umsetzen und demnach ihre volle antiseptische Wirkung ungeschwächt behalten. (Pbl. **10**. 758. DRP. 49119. 22/3. 88.)

**E. Carez**, Brüssel, *Darstellung von Ammoniumnitrat durch Umsetzen von Bariumnitrat mit Ammoniumsulfat.* Die durch Auflösen des durch Reduktion von Bariumsulfat erhaltenen Schwefelbariums in W. gewonnene Lauge wird mit gepulvertem Schwefel gekocht, wodurch eine an Bariumhydroxyd freie Lauge entsteht, weil letzteres sich bei der Umsetzung mit Natriumnitrat leicht der Einw. des letzteren entzieht, wogegen die durch das Kochen mit Schwefel erhaltene Lsg. von Polysulfuret sich glatt mit Natronsalpeter zu Bariumnitrat und Natriumpolysulfuret umsetzt. Durch Umsetzen mit Ammoniumsulfat erhält man aus dem Bariumnitrat, welches durch Krystallisation von dem Schwefelnatrium getrennt wurde, Ammoniumnitrat und Bariumsulfat, das in den Betrieb zurückgeht. (Pbl. **10**. 593. DRP. 48278. 22/12. 88.)

**E. Carez**, Brüssel, *Entzinnung von Weifsblechabfällen.* Die Weifsblechabfälle werden in aus Eisendraht geflochtene Körbe gefüllt, welche beispielsweise an einer endlosen Kette angehängt sind, die mittels Winde, Kranes oder anderer geeigneter Vorrichtung gehoben und gesenkt werden kann. Man taucht die mit den Abfällen beschickten Körbe in eine mit Chlorammonium versetzte heifse Alkalipolysulfidlsg. ein und läfst sie etwa 3 bis 4 Minuten lang deren Einw. ausgesetzt. Hierbei löst das Polysulfid das Zinn unter Umwandlung in Schwefelzinn ab. Das metallische Eisen selbst wird nicht angegriffen, nur vorhandenes Eisenoxyd wird in Schwefeleisen umgewandelt, das als Niederschlag ausfällt; ebenso wird das im Zinn nie fehlende Blei als Schwefelblei gefällt, und nur das Zinn geht in Lsg.

Die Lsg. des Sulfostannates wird vom unl. niedergefallenen Schwefeleisen und Schwefelblei und sonstigen Rückständen durch Dekantieren getrennt und dann mit wenig Salzsäure versetzt, wodurch reines Schwefelzinn ausgefällt wird, welches man nun zur Gewinnung von metallischem Zinn oder von Zinnsalzen in bekannter Weise weiter verarbeitet. (Pbl. **10**. 761. DRP. 48566. 1/1. 89.)

**Traube**, Breslau. *Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd.* Zur Ausführung des Verfahrens schüttelt man Zinkamalgam mit Luft und Kalkmilch, wobei neben Zinkoxydkalk auch Calciumhyperoxyd sich niederschlägt. Nach dem Absetzen wird der Nd. durch Säuren, die mit Zink- und Calciumoxyd unlösliche Verbindungen bilden, zerlegt, wobei gleichzeitig Wasserstoffhyperoxyd entsteht. Ähnlich wie das Amalgam des Zinks verhält sich das des Kadmiums. Dasselbe darf höchstens 1 Tl. Zink oder Kadmium auf 1000 Tle. Quecksilber enthalten. (Pbl. **10**. 599. DRP. 48542 5/12. 88.)

**F. E. Grofse**, Berlin. *Darstellung antik-irisierender, perlmutterartig erscheinender Fenstergläser in geblasener, gewalzter und gepreſster Art.* Das Verfahren zur Hervorrufung eines spiegelnden, in farbigen Reflexen erscheinenden Lüsters zur antiken Irisierung geblasener und gewalzter Fenstergläser besteht darin, dafs letztere sofort nach dem Niederlegen der Walze und dem Ausbügeln der Glastafel im Streck- oder Kühlofen mit einem Gemenge von Ammoniumzinnchlorid und einem feinen, auf das Glas nicht einwirkenden Pulver bestreut oder mit demselben eingehüllt werden. (Pbl. **10**. 798. DRP. 49014. 18/12. 88.)

**Mühlenbruch**, Berlin, *Herstellung von Calciummonocarbonat durch intermediäre Bildung der Hydratverbindung des basisch-, bezw. halbkohlensauren Kalkes.* Ein inniges Gemenge von fein gemahlenem Calciumoxyd und Calciumcarbonat wird mit W. angerührt und die erstarrte M. der Einw. kohlensäurehaltiger Luft ausgesetzt, infolge dessen eine steinharte, homogene, politurfähige, durch und durch aus Calciumcarbonat bestehende Masse entsteht, die als künstlicher Marmor u. s. w. verwendet und durch geeigneten Farbenzusatz beliebig gefärbt werden kann. (Pbl. **10**. 649. DRP. 48614. 13/7. 88.)

Schlufs der Redaktion: den 17. Dezember 1889.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg (u. Leipzig). — Druck v. **Metzger & Wittig** in Leipzig.

Chemisches Central-Blatt.

1890 Band I. No. 2. 8. Januar.

# Übersichten.

## Allgemeine Chemie.

**Elektrolytische Dissociation von Walther Nernst.** 1. Die von RAOULT empirisch gefundenen, von VAN T'HOFF erweiterten u. mit Hilfe der mechanischen Wärmetheorie sicher begründeten Methoden der Molekulargewichtsbestimmung für in Lsg. befindliche Substanzen (vergl. Übersicht: „Neuere Molekulargewichtsbestimmungen" 89. II. 273) schienen in einer grofsen Anzahl von Fällen zu versagen; für fast alle in Wasser gel. Säuren, Basen und Salze waren die aus den Dampfdruck- oder Gefrierpunktserniedrigungen berechneten Molekulargröfsen übereinstimmend bedeutend kleiner, als man nach den Bestimmungen der DD. oder nach ihrem chemischen Verhalten erwartet hätte. RAOULT schrieb daher diesen Körpern ein anomales Verhalten zu, und auch VAN T'HOFF neigte zu der Ansicht, dafs die durch seine umfassende Theorie der Lösungen postulierte Gültigkeit des AVOGADRO'schen Gesetzes auch für in Lsg. befindliche Substanzen bei W. als Lösungsmittel u. Salzen als gel. Körper eine Ausnahme erlitte.

Man befand sich angesichts dieser Thatsachen in genau derselben Lage, wie vor etwa 30 Jahren den sogenannten *anomalen Dampfdichten* gegenüber. Am Salmiakdampf z. B. hatte man eine bedeutend kleinere DD. beobachtet, als der Formel $NH_4Cl$ entsprach, und die vorsichtige Forschung hatte mancherlei Bedenken zu überwinden, ehe sie sich entschlofs, auch hier das AVOGADRO'sche Gesetz als gültig anzunehmen und die zu kleine Dichte durch einen mehr oder weniger vollständigen Zerfall der Salmiakmoleküle in HCl u. $NH_3$ zu erklären; eine Anschauungsweise, welche jetzt kaum jemand mehr hypothetisch dünkt. Ähnlich lag gewifs der Gedanke nahe, die so vielfach erprobte Methode der Molekulargewichtsbestimmung mittels Gefrierpunktserniedrigung auch konsequent auf die Salzlsgg. anzuwenden; allein man trug mit Recht Bedenken, Körpern, wie Chlorkalium, Salzsäure, Natron etc., welche in wss. Lsg. nahe die doppelte Gefrierpunktserniedrigung aufweisen, als den Molekulargröfsen KCl, HCl, NaOH etc. entspricht, eine Dissociation zuzuschreiben, ohne auf die Frage, welches die Zersetzungsprodd. wären, eine irgendwie begründete Antwort geben zu können. Ehe man sich zu einer so weitgehenden Reformation der Anschauungen über die Konstitution der dem Chemiker wichtigsten Körperklasse entschlofs, mufste ein reichhaltigeres Material zusammenkommen; dieses erwuchs auf einem Felde, welches sich unter den Händen von Forschern wie HITTORF, KOHLRAUSCH u. OSTWALD bereits von eminenter Fruchtbarkeit erwiesen hatte, nämlich der *Stromleitung der Elektrolyte*.

2. Ausgedehnte Messungen des elektrischen Leitungsvermögens der verschiedensten Elektrolyte unter mannigfachen Abänderungen der Konzentration u. der Temperatur führten bereits im Jahre 1884 einen schwedischen Forscher, SVANTE ARRHENIUS, zu der Annahme, dafs ein in wss. Lsg. befindlicher Elektrolyt aus zwei Gattungen von Molekülen besteht, von denen nur die eine „aktiv" sei, d. h. an der Stromleitung sich beteilige, die andere aber sich inaktiv verhalte. ARRHENIUS machte es wahrscheinlich, dafs mit zunehmender Verdünnung des Elektrolyten der erstere Bestandteil auf Kosten der zweiten wächst, u. dafs bei sehr grofser Verdünnung alle Moleküle aktiv

werden. Diese Unterscheidung erwies sich auch auf ganz anderen Gebieten fruchtbar; so wiesen ARRHENIUS und bald darauf ausführlicher OSTWALD nach, daſs die Geschwindigkeit der verschiedensten chemischen Rkk. um so gröſser sei, eine je gröſsere Zahl aktiver Moleküle die reagierenden Substanzen besitzen. Von zwei Säuren invertiert z. B. immer diejenige den Rohrzucker schneller, welche ein gröſseres Leitvermögen und dementsprechend mehr aktive Moleküle besitzt. Aber es blieb unentschieden, wodurch in ihrer chemischen Beschaffenheit die aktiven von den inaktiven Molekülen sich unterscheiden.

3. Erst als man das Verhalten der Elektrolyte den Gefrierpunktserniedrigungen und dem Leitungsvermögen für den galvanischen Strom gegenüber miteinander verglich, erhielt jene Frage eine unerwartete, aber überzeugende Antwort in Gestalt der Hypothese von der *„elektrolytischen Dissociation“*, über die zwar schon bei CLAUSIUS sich Andeutungen finden, deren exakte Formulierung aber durch ARRHENIUS in dem Satze geschah: Alle Elektrolyte (Salze, Basen und Säuren) sind in wässeriger Lösung mehr oder weniger dissociiert, und die Dissociationsprodukte sind die Ionen der Elektrolyte. Unter Ionen versteht man die positiv oder negativ geladenen Atome oder Atomkomplexe, durch deren Zusammentritt das (elektrisch neutrale) Molekül entsteht. Nur die Ionen beteiligen sich nach ARRHENIUS an der Stromleitung; den Gefrierpunkt u. die Dampfspannung erniedrigen die Ionen wie ein anderes Molekül. In groſser Verdünnung zerfallen sämtliche Elektrolyte vollständig in ihre Ionen, ebenso wie ein im Dissociationszustande befindliches Gas völlig in seine Komponenten zerfällt, wenn man es ein genügend groſses Volum erfüllen läſst.

Um nun zu bestimmen, ein wie groſser Teil eines Elektrolyten bei einer bestimmten Konzentration in die Ionen dissociiert sei, boten sich ARRHENIUS sofort zwei Wege dar. Zunächst konnte man in analoger Weise, wie man aus der DD. den Dissociationszustand eines Gases berechnen kann, die gleiche Gröſse für den Elektrolyten aus dem Gefrierpunkte der betreffenden Lsg. ermitteln. Zweitens aber steht auch das elektrische Leitungsvermögen in inniger Beziehung zum Dissociationszustand, weil eben ein Elektrolyt um so besser leitet, je vollständiger er in seine Ionen gespalten ist; eine einfache Betrachtung lehrt, daſs das „molekulare Leitungsvermögen“ (unter welcher Gröſse man seit KOHLRAUSCH das Leitungsvermögen einer Lsg. dividiert durch den Molekulargehalt versteht) bei der betreffenden Konzentration dividiert durch dasjenige bei sehr groſser Verdünnung, den dissocierten Bruchteil liefert. Ist die Hypothese richtig, so müssen beide Wege zum gleichen Resultate führen; dies bestätigte sich glänzend, und der von ARRHENIUS (**88.** 215) aus seiner Theorie abgeleitete Parallelismus zwischen Gefrierpunktserniedrigung u. Leitungsvermögen war der erste groſse Erfolg der Hypothese. Die Beziehung wurde später (**88.** 1148) von ARRHENIUS selber, sowie von VAN'T HOFF und REICHER (**89.** I. 530) ebenfalls mit bestem Erfolge einer genaueren Prüfung unterzogen. Ziemlich gleichzeitig mit ARRHENIUS sprach übrigens auch PLANCK (**88.** 209) die Vermutung aus, daſs in Salzlösungen Dissociationen stattfänden, deren Grad bestimmbar sei, jedoch ohne über die Natur der Dissociationsprodukte bestimmte Vorstellungen zu äuſsern.

4. Von einer so einschneidenden Hypothese, wie die der elektrolytischen Dissociation, muſs man natürlich verlangen, daſs sie uns über die verschiedensten Gebiete Aufklärung verschafft; dies ist nun bereits seit ihrem noch nicht dreijährigen Bestande in weitestem Umfange geschehen. Dem Studium der Elektrolyse entsprungen, verbreitete sie zunächst über jene neues Licht. Ein Eingehen hierauf würde zu weit in die Physik führen; es sei nur angedeutet, daſs KOHLRAUSCH's grundlegendes Gesetz von der *„unabhängigen Wanderung der Ionen“* durch die Dissociationshypothese sowohl ungemeine Anschaulichkeit, wie auch ein wohlumzeichnetes Gültigkeitsgebiet erhält; das Gesetz, welches eine innige Beziehung zwischen dem Leitungsvermögen

und den Überführungszahlen aufstellt, gilt streng nur für völlig dissociierte Elektrolyte, wie es die von LOEB u. NERNST an Silbersalzen ausgeführten Messungen jener Größen (**89**. I. 145) beweisen.

5. Ein weites Feld von Anwendungen der Hypothese bot sich ferner ganz unmittelbar dadurch dar, daſs die Gesetze der gasförmigen Dissociation, ein Kapitel, welches vermöge der Arbeiten von HORSTMANN, BOLTZMANN, GIBBS, PLANCK u. a. zu den am sorgfältig sten ausgearbeiteten Gebieten der physikalischen Chemie gehört, nach obigem eine unmittelbare Anwendung auch auf die elektrolytische Dissociation finden müssen. Wenn ein Molekül eines Gases in zwei einfachere zerfällt, so findet bekanntlich bei konstanter Temperatur die Beziehung:

$$\frac{p^2}{P} = \text{Const.}$$

statt, wo $p$ und $P$ bezw. den Partialdruck der Zersetzungsprodd. und des unzersetzten Gases bedeuten. OSTWALD (**88**. 269. 847) zeigte, daſs diese Gleichung der *Dissociationstherme* unmittelbar auf binäre Elektrolyte Anwendung finden muſs; thatsächlich ließ sich durch obige Gleichung nach entsprechender Umformung das Leitungsvermögen schwacher Säuren in seiner Abhängigkeit von der Konzentration im weiteren Umfange und mit größerer Genauigkeit darstellen, als es mit der entsprechenden Formel für Gase bezüglich der Abhängigkeit des Dissociationszustandes vom äuſseren Druck bisher möglich war. Ganz vortrefflich wurde ferner obige Gleichung durch sehr exakte Messungen von VAN'T HOFF und REICHERT (**88**. 1523) bestätigt. Bei den Salzen und starken Säuren hingegen schlieſst sich die OSTWALD'sche Formel weniger gut den Beobachtungen an, aus Gründen, deren Natur zur Zeit zwar unbekannt sind, welche aber zweifellos zu einer kleinen Korrektur der bisherigen Anschauungen über den Dissociationszustand der Salze führen werden.

Bei der gasförmigen Dissociation haben Theorie und Versuch ferner übereinstimmend gelehrt, daſs der Dissociationszustand eines Gases zurückgeht, wenn man demselben eines seiner Zersetzungsprodd. beimengt. Wenn sich in einem geschlossenen Raume gasförmiges Phosphorpentachlorid z. B. mit seinen Dissociationsprodd. $PCl_3$ und $Cl_2$ ins Gleichgewicht gesetzt hat, und man bringt in diesen Raum entweder $PCl_3$ oder $Cl_2$, so findet in beiden Fällen eine je nach der zugefügten Menge mehr oder weniger vollständige Rückbildung von $PCl_5$ statt. Die gleiche Versuchsanordnung läſst sich nun an der elektrolytischen Dissociation durchführen. Bringen wir z. B. in eine Essigsäurelsg., welche Moleküle von der Konstitution $CH_3COOH$, $-CH_3COO$, $+$ H enthält, entweder $CH_3COO$- oder H-Ionen, indem wir entweder ein dissociiertes Acetat oder eine Säure hinzusetzen, so muſs der Dissociationszustand der Essigsäure zurückgehen, d. h. es müssen sich Essigsäuremoleküle auf Kosten ihrer Ionen bilden. Diesen Gedanken hat ARRHENIUS theoretisch und experimentell (**88**. 847) durchgeführt, und konnte er mittels Messungen des Leitungsvermögens die Theorie quantitativ bestätigen.

Ferner: wenn sich ein fester Körper, wie Salmiak, mit seinen gasförmigen Dissociationsprodd. $NH_3$ und HCl ins Gleichgewicht setzt, und man fügt wiederum eines der Dissociationsprodd. hinzu, so geht ebenfalls die Dissociation zurück, und der feste Körper fällt zum Teil aus. Auch hier ist in Lsg. die gleiche Versuchsanordnung zu realisieren. Wenn sich nämlich ein stark dissociiertes Salz, wie z. B. Kaliumchlorat, mit seinen Dissociationsprodd. (Ionen) $+$ K und $-ClO_3$ ins Gleichgewicht gesetzt, d. h. eine gesättigte Lsg. gebildet hat, und wir setzen entweder K- oder $ClO_3$-Ionen hinzu, indem wir ein anderes dissociiertes Kalium- oder chlorsaures Salz der Lsg. beimengen, so muſs festes $KClO_3$ ausfallen, d. h. die Löslichkeit muſs abnehmen. Durch diesen Gedankengang ist NERNST zu einem allgemeinen Gesetze über die

gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit von Salzen (**89.** II. 677. 898) gelangt, welches sich quantitativ bestätigen liefs.

Bekanntlich steht die *Dissociationswärme* gasförmiger Verbb. in engstem Zusammenhang mit der Änderung des Dissociationsgrades durch die Temperatur; analog müssen daher bei Elektrolyten Messungen der Temperaturkoeffizienten des Leitungsvermögens zu einer Bestimmung der Wärmemenge führen, welche beim Zerfall eines Moleküls in ihre Ionen erzeugt wird. Nach dieser Seite hin ist die Sache von ARRHENIUS verfolgt worden (**89.** II. 434); es ergab sich das auffallende Resultat, dafs häufig die Dissociationswärme positiv ist, d. h. dafs im Gegensatz zur gasförmigen Dissociation häufig der Zerfall eines Moleküls in die Ionen mit Wärmeentwicklung begleitet ist. Gleichzeitig entdeckte ARRHENIUS, durch seine Theorie geleitet, bei dieser Gelegenheit Elektrolyte, deren Leitvermögen mit steigender Temperatur abnahm, eine bis dahin nie beobachtete Erscheinung.

(Schlufs folgt.)

## Allgemeine und physikalische Chemie.

**F. C. G. Müller,** *Über die Bestimmung des absoluten und relativen Gewichts der Gase mittels der Wage.* Aus einer walzenförmigen, umgestülpten Glasflache mit doppelt durchbohrtem Kork, in dem zwei Hahnenrohre sitzen, wird durch hindurchgeleiteten Wasserdampf die Luft völlig ausgetrieben; die Flasche wird nunmehr abgekühlt und, luftleer, gewogen. Sodann wird ihr Gewicht nach dem Eindringen der Luft bestimmt, wie weiterhin auch nach der Füllung mit dem betreffenden Gase, welche Füllung durch eines der Rohre so lange fortzusetzen ist, bis keine Luft mehr dem vorderen Rohre entweicht. (ZPU. **2.** 273; Bei. **13.** 837.) ARENDT.

**F. C. G. Müller,** *Über eine neue Methode zur Bestimmung des spezifischen Gewichts der Gase.* Bei dieser Methode wird ein 600 mm langes, 3—4 mm weites, nach unten schwach durchgebogenes, horizontal aufgestelltes Glasrohr als Manometerrohr benutzt. Als Manometerflüssigkeit verwendet der Vf. gefärbten Äther. Auf die eine Seite der Flüssigkeitssäule wirkt der Druck einer in einer vertikalen, 2 cm weiten, 120 cm langen, oben offenen, von unten gefüllten Glasröhre stehenden Gas- oder Dampfsäule. Bei der mit Luft gefüllten Röhre zeigt das Manometer auf den Nullstrich seiner Teilung, die empirisch gewonnen wird. Bei Gasen, die spezifisch leichter als Luft sind, wird das Druckrohr umgedreht. Mit dem sehr empfindlichen Manometer läfst sich u. a. durch eine in das Rohr gesetzte brennende Kerze auch der Schornsteinzug demonstrieren. (ZPU. **2.** 274—77; Bei. **13.** 837.) ARENDT.

**Michael Pupin,** *Der osmotische Druck und seine Beziehung zur freien Energie.* Rein matematische Betrachtungen über den osmotischen Druck, die im Original nachgelesen werden können. Vf. bezweckt damit, zur Beantwortung der Frage anzuregen, warum der Gasdruck und der osmotische Druck den gleichen Gesetzen folgen, trotzdem dieselben höchstwahrscheinlich verschiedenen Ursprungs seinen. Während nämlich der Gasdruck bekanntlich nach der jetzt allgemein herrschenden Ansicht durch die Stöfse der mit grofser Geschwindigkeit hin und her fahrenden Gasmoleküle erzeugt wird und daher kinetischer Natur ist, erklärt Vf. auf Grund seiner thermodynamischen Betrachtungen eine gleiche Entstehungsweise des osmotischen Druckes für sehr unwahrscheinlich und hält letzteren für statischen Ursprungs, also etwa durch Anziehungskräfte zwischen Lösungsmittel und gelöstem Körper erzeugt. Dafs der osmotische Druck nicht durch die Stöfse der Moleküle des gelösten Körpers hervorgebracht wird, dagegen spricht nach dem Vf. schon der Umstand, dafs konz. Salz-

lösungen, in denen ein nach vielen Atmosphären zählender Druck herrscht, in dünnwandigen Glasgefäßen aufbewahrt werden könne, ohne diese zu zersprengen. (Dabei übersieht Vf. aber, daß das Lösungsmittel unter dem vermutlich ungeheuer großen eigenen Kapillardrucke steht, welcher mehr als ausreichend ist, um dem osmotischen Druck das Gleichgewicht zu halten, so daß von dieser Seite aus einer kinetischen Auffassung des osmotischen Druckes nichts im Wege stehen würde. D. Ref.) (Diss. Berlin. 42 pp. 1888.) NERNST.

G. **Bredig**, *Bemerkungen zu einem Einwande des Herrn M. Pupin gegen die kinetische Natur des osmotischen Druckes.* Ausgehend von PUPIN's Betrachtungen (s. o.), wonach der osmotische Druck statischen Ursprungs sein soll, führt Vf. im Sinne der VAN DER WAALS'schen Theorie spezifische Anziehungskräfte zwischen Lösungsmittel und dem gelösten Körper ein, welche dem Produkte aus den Konzentrationen des Lösungsmittels und des gelösten Körpers proportional sind; außerdem nimmt Vf. solche spezifische Anziehungskräfte auch zwischen den Molekülen des gelösten Körpers allein an, deren Größe, ebenso wie die nach VAN DER WAALS zwischen den Molekülen im Gaszustande wirkende Anziehung durch einen Ausdruck von der Form $\frac{a}{v^2}$ gegeben ist, worin $a$ eine Konstante, und $v$ das vom gel. Körper eingenommene Volum bedeutet. Die allgemeine Zustandsgleichung für Lsgg. lautet demnach:

$$\left(p + \frac{1}{v}\left[\frac{a}{v} - \frac{K}{v_1}\right]\right)(v - b) = RT.$$

Darin bedeuten $v_1$ das Volum des Lösungsmittels, $K$ eine von der Natur des Lösungsmittels, $b$ u. $a$ zwei von der Natur des gel. Körpers abhängige Konstanten und $T$ die absolute Temperatur. Vf. zeigt, daß mittels obiger Formel das Verhalten der Lsgg. bei größeren Konzentrationen sich den Gefrierpunktserniedrigungen gegenüber gut erklären läßt. Der Übergang vom ungelösten in den gelösten Zustand wird durch die Konstante $K$ charakterisiert, indem, je nachdem durch die Anziehung zwischen Lösungsmittel u. gel. Körper mehr oder weniger die Anziehung der Moleküle des zu lösenden Körpers aufgehoben wird, letzterer mehr oder weniger in Lsg. geht. In weiterer Ausführung derartiger Betrachtungen erblickt Vf., wie Ref. (**89**. II. 677), in der Auflösung und Verdampfung analoge Vorgänge und acceptiert die von letzterem eingeführte „Lösungstension". Aus dieser Analogie werden einige interessante Schlußfolgerungen gezogen; so sind übersättigte Lsgg. mit übersättigten Dämpfen vergleichbar; eine Bestimmung der Löslichkeiten, besonders von Nichtelektrolyten, bei denen die Verhältnisse einfacher liegen, und die Vergleichung der Temperatur, bei denen die verschiedenen Körper gleiche Lösungstension dem gleichen Lösungsmittel gegenüber besitzen, verspricht ähnliche Ausbeute, wie sie die Bestimmung des Siedepunktes organ. Verbb. geliefert hat. Die Lösungswärme faßt Vf. als eine Summe einer Verdampfungs- und einer Reaktionswärme auf. (ZP. **4**. 444—56. 25/10. 89. [September] Berlin.) NERNST.

E. **Warburg**, *Zur Theorie des Volta'schen Elementes und der galvanischen Polarisation.* (W. **38**. 321—44. 16/11. 89; C. **89**. II. 577.) NERNST.

**Franz Streintz**, *Beiträge zur Theorie des Sekundärelements.* In Weiterführung der vom Vf. früher (W. **27**. 178) mit AULINGER gemeinsam begonnenen Verss., nach welchen als Urheberin des Verfalles der elektromotorischen Kraft eines PLANTÉ'schen Sekundärelementes die mit Wasserstoff beladene Platte anzusehen war, wurde die Klemmspannung einiger Akkumulatoren, System FARBAKY-SCHENEK, während der Ladung und Entladung gemessen. Um über das Verhalten der beiden Elektroden in jedem Augenblick orientiert zu sein, wurden die Potentialdifferenzen galvanometrisch bestimmt, welche die beiden Bleiplatten je gegen eine ebenfalls in Schwefel-

säure befindliche amalgamierte Zinkplatte aufwiesen; es betrug z. B. in einem Falle kurz nach der Ladung eines Akkumulators die Potentialdifferenz $P$ der positiven Platte 2,557, diejenige $p$ der negativen gegen die Zinkplatte 0,381 Volt. $P—p$ ergiebt dann die Klemmspannung des Akkumulators. Während der Entladung, welche bei geringer Stromdichte stattfand, variierte $P$ äufserst wenig, $p$ hingegen stieg bis auf 2,324 Volt, so dafs die Klemmspannung des Akkumulators auf 0,19 Volt heruntersank. Während der Ladung ändert sich $P$ u. $p$ nur unbedeutend; die negative Platte bleibt auch hier stets elektronegativ gegen Zink. Um mit gröfserer Stromdichte operieren zu können, wurden aus einem formierten Sekundärelemente kleine Stücke herausgeschnitten u. aufserdem eine Vorrichtung angebracht; um die bei der Ladung und Entladung sich entwickelnden Gase (O u. H) getrennt aufzufangen u. zu messen. Bei der Ladung mit gröfserer Stromdichte nimmt $P$ erst allmählich, dann rascher zu; $p$ ist entsprechend in Abnahme begriffen und wird schliefslich negativ, d. h. die negative Platte des Akkumulators wird elektropositiv gegen amalgamiertes Zink. Die Menge der während der Ladung entwickelten Gase wächst schneller als der Stromdichte proportional; da die aufsteigenden Gase bei der Entladung sich nicht beteiligen, sondern verloren gehen, so wird der Nutzeffekt des Akkumulators bei gröfserer Stromdichte immer geringer, und die Energieverluste werden gröfser.

Von besonderem Interesse ist die vom Vf. konstatierte Thatsache, dafs die negative Elektrode des Sekundärelementes während der Ladung die Fähigkeit, ähnlich wie Palladium *Wasserstoff zu okkludieren*, erlangt; so gab eine nach der Ladung sich selbst überlassene Bleiplatte in der Zeit von 6 Tagen das 49fache ihres Volums H ab. Doch scheint es, als ob das Blei diese Eigenschaft nur dem elektrisch als Ion abgeschiedenen H gegenüber in merklicher Weise bethätige, ähnlich wie THOMA (**89**. I. 409) auch beim Palladium dem elektrisch abgeschiedenen H gegenüber ein bedeutend gröfseres Absorptionsvermögen konstatiert hat. Hieraus erklärt sich in einfacher Weise die bekannte *Rückstandsbildung* der Akkumulatoren, vermöge der dieselben selbst nach vollständiger Entladung wieder einen Strom zu liefern im stande sind, sobald sie einige Zeit in geöffnetem Zustande sich selber überlassen bleiben. Die Erscheinung ist nach den Verss. des Vf.'s ausschliefslich der negativen Elektrode zuzuschreiben; bleibt dieselbe nach der Ladung sich selber überlassen, so diffundiert der noch im Innern derselben befindliche Wasserstoff an die Oberfläche, reduziert das durch die Entladung gebildete Bleioxyd und macht die Elektrode wieder auf einige Zeit wirksam. Hieraus erklärt sich dann auch ohne weiteres die vom Vf. nachgewiesene Thatsache, dafs der Gesamtrückstand eines Elementes mit der Stromdichte, bei welcher die Entladung geschah, zunimmt. (W. **38**. 344—62. 16/11. [Aug.] 89. Physik. Lab. Graz.) NERNST.

**Carl Fromme**, *Über das Maximum der galvanischen Polarisation von Platinelektroden in Schwefelsäure.* Bei der Elektrolyse blanker Platinbleche in verdünnter Schwefelsäure überzieht sich stets die Kathode mit einem Anflug von Platinschwarz, ein Körper, der auf die Gröfse der Polarisation von beträchtlichem Einflufs ist; es ist daher nicht möglich, das Maximum der Polarisation in sehr verd. $H_2SO_4$ für eine blanke Kathode zu bestimmen. Bei gröfseren Konzentrationen ändert sich die Polarisation eines Voltameters mit blanken Elektroden in sehr komplizierter Weise, indem häufige Maxima und Minima vorkommen; sowohl bei grofser wie bei kleiner Konz. kommen hohe Werte von 3 Volt vor. Die Unregelmäfsigkeiten verschwinden aber, sobald man die Kathode platiniert; die Polarisation, die anfänglich nur 2,1 Volt beträgt, nimmt mit steigendem Gehalt an Schwefelsäure ziemlich regelmäfsig bis auf 2,8—2,9 Volt zu. Wird hingegen die Anode platiniert, so bleibt die Polarisation bei gröfserer Konzentration klein und konstant, wird aber in verd. Säure unregelmäfsig. Werden beide Elektroden platiniert, so wird der Verlauf am regelmäfsigsten u. am wenigsten von der Konzentration abhängig; letzterer Umstand, sowie die Thatsache,

daſs durch Platinierung die Polarisation stets heruntergedrückt wird, erklärt sich nach Vf. dadurch, daſs einerseits an platinierten Elektroden leichter Gasentwickelung eintritt, andererseits an blanker Anode leichter sekundäre Prozesse auftreten. Mit zunehmender Stromstärke nimmt, am meisten bei blanken Elektroden, die Polarisation im allgemeinen ab. (W. **38**. 362—95. 16/11. [10/8.] 89. Gieſsen.) NERNST.

**O. Lehmann**, *Über das Wandern der Ionen bei geschmolzenem und festem Jodsilber*. Die Elektrolyse des Jodsilbers zwischen Platinelektroden hat Vf. u. Mk. beobachtet, u. wurde das Jodsilber mittels einer Heizvorrichtung (W. **24**. 18 [1885]) auf genügend hohe Temperatur bis zur teilweisen Schmelzung erhitzt. Ein von regulär krystallinischem Jodsilber umgebener kleiner Silberkrystall bewegt sich entgegengesetzt dem Strome in der festen Masse fort; wie natürlich, da auf der einen Seite der Krystall durch Ausscheidung metallischen Silbers vergröſsert, auf der anderen von dem sich niederschlagenden Jod verzehrt wird. Ein Jodsilberkrystall innerhalb eines Schmelzflusses von Jodsilber bewegt sich in der umgekehrten Richtung; wird die Temperatur der Masse so reguliert, daſs sie nicht ganz erstarrt, sondern nur vereinzelte Krystalle hier und dort verteilt sind, so gewährt ihr Wandern während der Elektrolyse einen höchst wunderbaren Anblick, indem dieselben z. B. zwischen Luftbläschen, die in der Fl. suspendiert sind, sich sozusagen durchzwängen, um dann wieder die frühere Form anzunehmen. Solange die Kryställchen durch homogene Stromfelder wandern, behalten sie ihre Form unverändert bei, erleiden aber entsprechende Verzerrungen, sobald das Stromfeld inhomogen wird. Jodsilberkrystalle, welche sich inmitten der durch die Elektrolyse entstandenen Jodsilberlsg. (fast farblose, schwach gelbliche Fl.; chemische Natur unbekannt) befinden, wachsen am positiven Ende und schm. am negativen ab; sehr kleine schm. rasch zu einem Tropfen zusammen. Inmitten von Jodsilberlsg. isolierte Jodsilbertropfen zeigen infolge des Stromdurchgangs starke Deformationen, indem vermutlich ihre Oberflächenspannung sich ändert.

Befindet sich zwischen geschmolzenem Jodsilber eine Scheidewand aus Glas, so wird bei Anwendung intensiver Wechselströme jene rasch korrodiert u. von Silberdendriten durchzogen, schlieſslich elektrolytisch durchbohrt. Auf ähnliche Weise könnten auch bei technischen Anlagen infolge Anwendung hochgespannter Wechselströme Zerstörungen der Isolation entstehen. (W. **38**. 396—402. 15/10. [29/8.] 89. Karlsruhe.) NERNST.

**Daniel Berthelot**, *Über die Anwendung der elektrischen Leitungsfähigkeit, um die Verteilung der Säuren mit gemischter Funktion zu untersuchen*. Man kennt eine ganze Reihe von Substanzen, welche sowohl eine saure als eine basische Funktion haben. Eine der einfachsten unter denselben ist die Asparaginsäure. Vf. will nun den Gleichgewichtszustand untersuchen, welcher sich herstellt, wenn man diese Säure mit Salzlsgg. mischt. Der Unterschied zwischen der beobachteten Leitungsfähigkeit eines Gemenges von Asparaginsäure und NaCl und derjenigen, welche beobachtet werden muſste, wenn gar keine Zers. einträte, ist am gröſsten für ein Gemenge nach gleichen Molekülen und vermindert sich mit der Verminderung des einen oder des anderen Körpers. Mischt man asparaginsaures Natrium mit Salzsäure zu gleichen Molekülen, so verdrängt letztere die Asparaginsäure fast vollständig. (Cr. **109**. 801—4. [25/11.* 89.].) SACHSSE.

**J. J. Boguski**, *Leitungswiderstand der untersalpetrigen Säure unter dem Einflusse von Temperaturschwankungen*. Die Erhöhung der Temperatur bewirkt in der untersalpetrigen Säure eine Erhöhung des elektrischen Widerstandes. Über 70° bildet die untersalpetrige Säure einen fast vollkommenen Isolator. Bei dem Erhitzen der untersalpetrigen Säure hat Vf. zwei sich folgende Erscheinungen beobachtet, welche Aufmerksamkeit verdienen. Einer Erhöhung der Temperatur bis zu einer bestimmten

Grenze entspricht im allgemeinen eine statische und definitive Erhöhung des Widerstands der Fl., aber dieser Erhöhung voraus geht eine dynamische (vorübergehende) Verminderung des Widerstandes, deren momentaner Wert manchmal nur $^1/_{100}$ oder $^1/_{2000}$ des statischen u. normalen Widerstandes ist. Diese vorübergehende Verminderung ist um so gröfser, je plötzlicher das Erhitzen gewesen ist. Die Dauer der Erscheinung übersteigt selten eine Minute. (Cr. **109**. 804—6. [25/11.* 89.].) SACHSSE.

**Eilhard Wiedemann**, *Über Kathodo- und Photolumineszenz von Gläsern.* Vf. hat mittels des früher (**88**. 1051) beschriebenen Phosphoroskops eine grofse Anzahl Glassorten auf „Photolumineszenz" (Phosphoreszenz), sowie in GEISSLER'schen Röhren auf „Kathodolumineszenz" (Phosphoreszenz unter dem Einflusse von Kathodenlicht) untersucht. Borat-, schwere Silikatflintgläser, sowie Phosphatgläser photolumineszieren nicht u. kathodolumineszieren nur schwach. Die Crowngläser zeigen im Phosphoroskop ein schön grünes Licht; unter dem Einfluſs von Kathodenstrahlen phosphoreszieren sie zeisiggrün. Die bleihaltigen Flintgläser und einige Crowngläser, sowie Glas aus schwer schmelzbaren Verbrennungsröhren, zeigen im Phosphoroskop eine schön grüne Phosphoreszenz u. leuchten in den Kathodenstrahlen meist sehr schön blau.

Das an den Wandungen der aus gewöhnlichem Glase gefertigten Vakuumröhren auftretende grüne Kathodolumineszenzlicht ist bei Beobachtung analoger Erscheinungen anderer Stoffe äufserst störend; Vf. sucht daher nach einem Glase, welches sich blasen läfst u. unter dem Einfluſs der Kathodenstrahlen eine möglichst **schwache** Phosphoreszenz zeigt. (W. **88**. 488—89. 16/11. [Juli] 89. Erlangen.) NERNST.

**A. Potilitzin**, *Über die Geschwindigkeiten und Produkte der Zersetzung von Salzen der Halogensauerstoffsäuren beim Erhitzen. II. Zersetzung von Lithiumchlorat.* Das aus wss. Lsg. über $H_2SO_4$ auskrystallisierte Salz $2LiClO_3.H_2O$ stellt sehr zerfliefsliche Nadeln vor, bei die 50° schm. u. sehr der Überkühlung unterworfen sind. Bei 90° im trockenen Luftstrome wird es wasserfrei. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 124°. Beim Auskühlen erstarrt es zu durchsichtigen, ziemlich grofsen Krystallnadeln, welche sich bei weiterem Abkühlen nach 1 oder 2 Minuten rasch trüben. Das Salz verwandelt sich unter Freiwerden von Wärme in eine undurchsichtige, porzellanartige Masse. Das wasserfreie Salz existiert demnach in zwei, bei verschiedener Temperatur beständigen Modifikationen. Gegen 270° beginnt sich das Salz sehr wenig — kaum merklich — zu zersetzen, bei 323° gab es innerhalb 3 Stdn. 25 Min. 2,85% Sauerstoff ab. Bei steigender Temperatur wächst die Zersetzungsgeschwindigkeit rasch. In Temperaturintervallen von 300—400° läfst die Geschwindigkeit nach, lange bevor die Zers. beendet ist. Das Salz zerfällt dabei nicht einfach in das Chlorid und Sauerstoff, sondern es liefert überdies das beständigere Perchlorat, namentlich in der ersten Periode und mehr bei niedrigerer als bei höherer Temperatur. Nebenbei bildet sich etwas $Li_2O$. Bei 68° geht die Zers. während der ersten Periode annähernd nach Gleichung:

$$3LiClO_3 = 2LiCl + LiClO_4 + 5O$$

vor sich, später nach:

$$5LiClO_3 = 4LiCl + LiClO_4 + 11O.$$

Gleichzeitig vollzieht sich aber der Prozefs: $aLiClO_4 = nLiCl + mLiClO_3 + pO$. Bei 380° geht die Zersetzung sehr rasch vor sich, entsprechend der Gleichung:

$$11LiClO_3 = 8LiCl + 3LiClO_4 + 21O.$$

*Zersetzung von Lithiumsperchlorat.* Das Salz durch Sättigen der käuflichen Säure mit überschüssigem kohlensauren Lithium, Abdampfen, Auslaugen mit A. u. Krystallisierenlassen aus alkoh. Lsg. erhalten u. aus W. umkrystallisiert, stellt luftbeständige, kurze, dicke, hexagonale Prismen oder dünne Nadeln vor, zusammengesetzt nach $LiClO_4.3H_2O$. Über $H_2SO_4$ verliert das Salz schon bei gewöhnlicher Temperatur an Gewicht, bei 98—100° giebt es $2H_2O$ ab, das dritte bei 130—150°.

Weiteres Erhitzen bis 300° bringt keinen Gewichtsverlust hervor. Das kryst. Salz mit $3H_2O$ schm. bei 95°, das wasserfreie bei 236°, schon geringer Wassergehalt (Spuren) drückt den F. bedeutend herab. Bei 380° beginnt die Zers., u. nimmt bei weiterer Temperatursteigerung die Zersetzungsgeschwindigkeit rasch zu. Das Maximum der Sauerstoffentwickelung tritt ein, wenn ein gewisses Verhältnis von $KClO_4$ u. dem daraus entstandenen $KClO_3$ erreicht ist, und sich beide Salze unter Sauerstoffabgabe zersetzen, was bei 368° dann der Fall ist, wenn die Menge $LiClO_4$ etwa $^1/_8$ des $KClO_3$ ausmacht. Anfänglich geschieht die Zersetzung annähernd nach Gleichung:

$$7LiClO_4 = 6LiCl + LiClO_3 + 25O.$$

Keinesfalls folgt der Prozeſs dem Prinzipe der gröſsten Arbeit, vielmehr läſst er abermals erkennen, daſs das Gleichgewicht der Körpersysteme eine Funktion ihrer Atomgewichte, Massen- und Energievorräte ist. (Ž. **20**. I. 541—70. Warschau. Univ.-Lab.) JANEČEK.

**A. Potilitzin**, *Über Strontiumchlorat und die Geschwindigkeit seiner Zersetzung beim Erhitzen.* Das käufliche Salz wurde so oft aus w. Lösung umkrystallisiert, bis es sich mit $AgNO_3$ nicht mehr trübte. Daſs so erhaltene Salz $Sr(ClO_3)_2$ ist entgegen den Angaben früherer Beobachter nicht zerfließlich, ll. in W., fast unl. in absolutem A. Es krystallisiert in wasserfreien, rhombischen Oktaëdern und verliert bei 150—170° nicht an Gewicht. Das Salz liefert leicht übersättigte Lagg., und war daher zu erwarten, daſs das Salz mehrere Modifikationen oder Hydrate verschiedener Löslichkeit zu bilden vermag. Thatsächlich gelang es, neben der obigen Hauptform noch zwei oder drei neue Formen aus übersättigten Lagg. bei verschiedenen Temperaturen zu erhalten. Hydrate konnten bei gewöhnlicher Temperatur nicht erhalten werden, unterhalb 0° entsteht ein Salz mit $3H_2O$. In Lagg. scheint ein Salz mit $H_2O$ zu bestehen, und zwar selbst bei höheren Temperaturen. Das wasserfreie Salz beginnt, sich gegen 290° sehr langsam zu zers.; bei 300—310° erreicht die Zers. nach $^1/_2$ h 0,4%. Erst nach Abgabe von 10% Sauerstoff schmilzt das Salz, d. h. es schmilzt das Gemenge von $Sr(ClO_3)_2 + Sr(ClO_4)_2 + SrCl_2$. Die Zersetzungsgeschwindigkeiten ändern sich in der ersten Periode mit der Temp.; je höher die letztere, desto gröſser ist die Geschwindigkeit. Bei konstanter Temperatur erreichen die Geschwindigkeiten ein gewisses Maximum, fallen dann etwas, um später wieder anzuwachsen, und fallen zum Schlusse wieder. Das erste Fallen ist auf physikalische Ursachen zurückzuführen. Bis zu 368° geht die Zers. nach der Gleichung:

$$aSr(ClO_3)_2 = mSrCl_2 + nSr(ClO_4)_2 + pO$$

vor sich. Analysen des Zersetzungsrückstandes in verschiedenen Stadien ließen erkennen, daſs das Salz, ähnlich wie $LiClO_3$, beim Erhitzen in $Sr(ClO_4)_2$, $SrCl_2$ u. O zerfällt, wobei stets etwas SrO entsteht. Das Verhältnis dieser Produkte ist in den verschiedenen Stadien verschieden. Die Perioden der gröſsten Geschwindigkeit entsprechen der Bildung der gröſsten Mengen Chlorid. Die Rk. vollzieht sich dann nach:

$$11Sr(ClO_3)_2 = 9SrCl_2 + 2Sr(ClO_4)_2 + 50O.$$

Während einer anderen Periode geschieht die Zersetzung nach:

$$7Sr(ClO_3)_2 = 6SrCl_2 + Sr(ClO_4)_2 + 34O.$$

Dabei setzt sich aber $Sr(ClO_4)_2$ wieder weiter um nach:

$$aSr(ClO_4)_2 = nSrCl_2 + mSr(ClO_3)_2 + pO.$$

(Ž. **21**. 451—66. April. 89. Warschau.) JANEČEK.

**W. Lossen**, *Untersuchungen über die physikalischen Eigenschaften flüssiger Verbindungen. XIII. Formeln zur Berechnung der Molekularvolume organischer Verbindungen.* Vorliegende Arbeit trug Verf. gröſstenteils auf der Naturforscherversammlung in Heidelberg vor und wird hinsichtlich der zur Berechnung der Molekularvolume

kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltiger Verbb. aufgestellten Formeln auf 89. II. 667 u. 668 verwiesen. Das Molekularvolum und Atomvolum hängt von viel mehr Umständen ab, als nach den früheren Unterss. anzunehmen war, und trägt der vom Vf. gegebene Ausdruck zur Berechnung der Molekularvolume nur einem Teil jener Einflüsse Rechnung. Für die ungesättigten Verbb. wird die für die Ester, $C_nH_{2n}O_2$, und Äther, $C_nH_{2n+2}O$, gegebene Formel brauchbar, sobald man ein weiteres Glied zufügt, indem man für jedes Wasserstoffatom, welches in einem in einer Verb. enthaltenen Alkyl an $2n + 1$ fehlt, den Betrag von 1,5 hinzu addiert. Bezeichnet man die Zahl dieser Wasserstoffe durch $\mu$, so ergiebt sich zur Berechnung des Molekularvolums ungesättigter Verbb. der Ausdruck $MVC_nH_mO_p\ (\mu) = 10{,}45\,n + 5{,}225\,m + 10{,}45\,p \pm {}^1/_4\,(n-2)^2 \pm 1{,}5\,\mu$. Diese Formel wurde überhaupt zur Berechnung der Molekularverbindungen aliphatischer Verbb. benutzt, und ist noch hierbei zu bemerken, daſs ${}^1/_4.(n-2)^2$ negativ zu nehmen ist, wenn $n<2$ ist. Die Molekularvolume der *Pyridinbasen* stimmen mit den nach dieser Formel berechneten ziemlich gut überein; ebenso dasjenige des *Piperidins*, wenn für diesen Fall 1,5 $\mu$ negativ genommen wird. In 16 Tabellen stellt Vf. die beobachteten und berechneten Molekularvolume der verschiedensten Verbb. zusammen, wobei für die aromatischen Verbb. die Formel: $MVC_nH_mO_p\ (\mu) = 10{,}45\,n + 5{,}225\,m + 10{,}45\,p + {}^1/_4\,(n-4)^2 \pm 1{,}5\,\mu$, der Berechnung zu Grunde gelegt wurde. Hierbei kommt 1,5 $\mu$ für im Benzolring angenommene Doppelbindung nicht in Rechnung; negativ wird 1,5 $\mu$ bei den Hexahydrüren aromatischer KW-stoffe. Die Molekularvolume von Verbb., welche aufser Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff noch andere Elemente enthalten, wurden ebenfalls nach diesen Formeln berechnet, indem für die vorkommenden Atome und Radikale folgende Werte angenommen wurden: Cl = 22,8; Br = 29,1; J = 39,6; S = 23,5; N = 7; CN = 30; $NO_2$ = 32,6; $P^{III}$ = 25,9; $P^{V}$ = 19,3. Unter den 407 aufgeführten Verbb. differieren bei 24% Beobachtung und Berechnung um mehr als 2%, was einerseits in nicht berücksichtigten Einflüssen auf das Molekularvolum, andererseits in noch nicht erklärten aber bestimmten Differenzen und ferner in der Unrichtigkeit des beobachteten Molekularvolums begründet sein kann. Es zeigen sich ferner regelmäſsige, allmählich ineinander übergehende Abweichungen, und erhält man besser mit den Beobachtungen übereinstimmende Resultate, wenn man die Anfangsvolume etwas verkleinert oder vergröſsert, und wenn man den Volumzuwachs konstant $= {}^1/_4\,(n-2)^2$ setzt, für C, H, O und $\mu$ aber die folgenden Werte annimmt:

| Für | C=2 H=O | $\mu$ |
|---|---|---|
| Oxalsäureester | 10,74 | — |
| Aliphatische Verbb. im allgemeinen | 10,45 | 1,5 |
| Methoxylverbb. | 10,36 | 1,5 |
| Aliphatische einsäurige Alkohole | 10,10 | 1,35 |
| Aromatische Verbb. im allgemeinen | 10,00 | 1,3 |
| Orthoverbindungen | 9,84 | — |
| Thymoläther | 9,77 | — |
| Einsäurige Phenole u. aromatische Alkohole | 9,74 | — |

Für die aromatischen Verbb. im allgemeinen erhält man dann die Formel:

$$MVC_nH_mO_p\ (\mu) = 10\,n + 5\,m + 10\,p + {}^1/_4\,(n-2)^2 + 1{,}3\,\mu.$$

Die Atomvolume können also nicht als konstant angenommen werden, wenn man unter denselben die relativen Volume versteht, welche von Gewichtsmengen eingenommen werden, die den Atomgewichten proportional sind. Unter Atomvolum kann aber auch der Raum, welchen die M. des Atomes im Ruhezustande einnimmt, verstanden werden, oder auch der Raum, welchen das Atom bei gewissen, denselben zugeschriebenen Bewegungen beansprucht. Einer völlig gleichmäſsigen Änderung der Zus. kann eine regelmäſsig wachsende Änderung des Molekularvolums entsprechen,

und kann man das Wachstum der $CH_2$ entsprechenden Volumdifferenzen auch erklären, ohne den Atomen des nämlichen Elementes verschiedene Raumerfüllung zuzuschreiben, wenn man annimmt, dafs das beobachtete Molekularvolum demjenigen Raum entspricht, welchen das Molekül für seine Bewegung beansprucht. Das Molekül wird hierbei als ein stabiles Aggregat von kleinsten Massenteilchen angenommen, welches regelmäfsige Bewegungen um eine bestimmte Ruhelage ausführt. (A. **254**. 42—83. 25/9. [11/5.] 89. Königsberg.) WACHTER.

**E. Paternò**, *Über das Verhalten der Kolloidsubstanzen gegen das Raoult'sche Gesetz.* „Um die Bedeutung und Tragweite des Gegenstandes, mit dessen Studium Vf. beschäftigt sei, zu zeigen", werden einige Messungen der Gefrierpunktserniedrigungen mitgeteilt, welche kolloidale Körper in ihrem Lösungsmittel hervorbringen; es sind derartige Messungen bereits von BROWN und MORRIS (**89**. II. 122) und von GLADSTONE und HIBBERT (**89**. II. 189) angestellt. Vf. gelangt zu dem gleichen Resultate, wie die früheren Forscher, nämlich, dafs kolloidale Körper den Gefrierpunkt aufserordentlich wenig erniedrigen, dafs ihnen also im Falle der Anwendbarkeit des RAOULT'schen Gesetzes auch auf kolloidale Lsgg. ein ungewöhnlich hohes Molekulargewicht zukommen würde; über die Frage, ob letzteres der Fall sei oder nicht, ist Vf. ebenso wie seine Vorgänger im Zweifel und mufs sie unentschieden lassen. Nach dem RAOULT'schen Gesetze würden Gummi arabicum, Gerbsäure, Gallussäure, Digallussäure in wss. Lsg. die Molekulargewichte bezw. 4600, 2600—3700, 18500, 2006 besitzen (doch mufs bemerkt werden, dafs bei den für die Gallussäure vom Vf. angeführten Zahlen ein Druckfehler unterlaufen sein mufs, weil die mitgeteilten Werte für Konz., Erniedrigung und Molekulargewicht [bezw. 0,750, 0,070, 18500] nicht miteinander stimmen; d. Ref.). In Essigsäure gelöst liefern Gallussäure, Gerbsäure, Digallussäure normale Zahlen. Es liegt die Annahme nahe, dafs in W. gel. die aufgeführten Substanzen aus einem gröfseren Molekularkomplex bestehen, während sie bei der Auflösung in Essigsäure in einfache Moleküle zerfallen. (ZP. **4**. 457—61. 25/10. [5/9.] 89. Palermo.) NERNST.

**O. Lehmann**, *Über fliefsende Krystalle.* Frühere Versuche haben bereits gelehrt, dafs die Krystalle eine gewisse Elastizität besitzen und unter hohem Druck zu einer Deformation, also zu einem „Fliefsen" gebracht werden können. Auch das Verbiegen dünner Krystallnadeln, sogenannter Trichiten, gehört hierher. Wenn derartige verbogene Krystalle weiter wachsen, so geschieht dies regelmäfsig und mit gleicher Geschwindigkeit, doch wächst die Kraft, welche den Krystall in die alte Form zu bringen sucht, als ob die neu sich auflagernden Schichten ebenfalls im Spannungszustande sich befinden. So kann es vorkommen, dafs die Nadeln mit einem Ruck sich gerade richten, und zwar zuweilen mit solcher Heftigkeit, dafs sie explosionsartig zerspringen.

Es hat sich nun eine Substanz aufgefunden, welche höchstwahrscheinlich die Eigenschaft des „Fliefsens" in ausgesprochenster Weise zeigt, und welche schon bei sehr geringen Kräften stetige Deformationen erfährt. Das von REINITZER (**88**. 1096) dargestellte *Benzoat des Cholesteryls* besitzt nämlich folgende Eigenschaften: Bei 145,5° schmilzt es zu einer trüben, aber völlig flüssigen Fl.; bei 178,5° klärt es sich plötzlich. Läfst man die Substanz nun abkühlen, so tritt zunächst eine violette und blaue Farbenerscheinung auf, die aber rasch verschwindet, worauf die M. milchig trübe, aber flüssig bleibt. Beim weiteren Abkühlen tritt abermals die violette und blaue Farbenerscheinung auf, und schliefslich erstarrt die Substanz zu einer weifsen krystallinischen Masse.

Die Beobachtungen des Vf.'s machen es nun wahrscheinlich, dafs die dem Temperaturintervall 145—178,5° entsprechende Modifikation wirklich eine feste, krystallisierte ist. Wenn man nämlich die Substanz durch längeres Erhitzen ein wenig ver-

unreinigt, so erscheinen beim Abkühlen in der geschmolzenen M. plötzlich kleine, bläulichweiſse Fleckchen ohne scharfe Umgrenzung, die schlieſslich als trübweiſse M. den ganzen Raum erfüllen, und bei weiterer Abkühlung entstehen Tafeln der gewöhnlichen Krystalle, welche rasch wachsend die trübe M. gänzlich aufzehren. Hält man die Temperatur längere Zeit auf 178° konstant, so bilden sich gröbere Körner, die im Polarisationsmikroskop wie Sphärokrystalle ein schwarzes Kreuz zeigen. Einige dem Original beigegebenen Tafeln veranschaulichen die Erscheinung. Bringt man nun durch einen schwachen Druck auf das Deckglas die ganze M. in Bewegung, so verzerren sich die polarisierenden Partikelchen den Strömungslinien der Fl. entsprechend, und zwar mit der gröfsten Leichtigkeit und Beweglichkeit; die Krystalle fliefsen mit der Fl., als ob sie nur mit Polarisationsfähigkeit ausgestattete Teile dieser selbst wären. Es scheint, als ob dieselben so geringe Festigkeit besitzen, dafs sie bereits unter der Wirkung ihrer eigenen Schwere zerfliefsen, ein bisher noch nie beobachteter Fall. Den trüben Schein, welcher dem Festwerden der nicht verunreinigten Substanz vorhergeht, sieht Vf. als durch das Auftreten der ersten Anfänge der plastischen Krystalle bedingt an; ist derselbe verschwunden, so ist die ganze M. in die krystallinische, aber trotzdem flüssige Modifikation übergegangen. (ZP. **4**. 462—72. 25/10. [30/9.] 89. Karlsruhe.) NERNST.

**Isaac Ashe**, *Dimidium. Ein Versuch, die chemischen Elemente durch physikalische Formen darzustellen, nebst Modellen der Elemente vom Wasserstoff bis zum Nickel.* Wenn man die Verbindungsgewichte der Elemente im Vergleich zum Wasserstoff (Atomgewichte?) durch ihre Wertigkeit dividiert, so besteht der Bruch in vielen Fällen aus einer ganzen Zahl und dem Bruch $^1/_2$. Bei den dreiwertigen Elementen erhält man, wenn man das Verbindungsgewicht verdoppelt und dann erst dividiert, häufig eine ganze Zahl als Quotienten mit eins als Rest. Daraus schliefst Vf., dafs alle Elemente aus einem Urelemente zusammengesetzt seien, das halb so schwer sei als der Wasserstoff und deshalb den Namen Dimidium hat. Das Dimidium besteht nun aus einer Anzahl von Wirbelringen, die zu einem kreisförmigen Stabe aneinander gereiht sind, und jedes Element läfst sich durch ein System von Tetraëdern, Würfeln und dergl. darstellen, deren jede Kante ein Dimidium repräsentiert. Vf. hat sich die Mühe gegeben, für die Elemente vom Wasserstoff bis zum Nickel solche Atommodelle anzufertigen, die man nur anzusehen braucht, um genau den Grund zu erkennen, weshalb das W. sich beim Gefrieren ausdehnt, und der Diamant regulär krystallisiert, weshalb das periodische System richtig ist, und sich Bor mit Stickstoff bei hoher Temperatur verbindet. (ChN. **60**. 235.) BODLÄNDER.

**W. H. Perkin**, *Weitere Beobachtungen über das magnetische Drehungsvermögen von Salpetersäure, von den Wasserstoff- und Ammoniumverbindungen von Chlor, Brom- und Jod in ihren Lösungen* (**89**. II. 12). Eine Unters. von wäss. Lagg. der $HNO_3$ ergab, dafs dieselbe mit W. zu der der Orthophosphorsäure entsprechenden Verb. $(HO)_3NO$ zusammentritt.

Die Verss. mit HCl, HBr und HJ ergaben, dafs diese Säuren in konz. wss. Lagg ein enorm hohes Drehungsvermögen zeigen — fafst doppelt so grofs, als das für die reinen Körper berechnete —, und dafs die Drehung bei zunehmender Verdünnung noch zunimmt bis zu einer Zus. der Lagg. von 6—7 Molekülen W. auf ein Molekül des Halogenwasserstoffs; von dieser Verdünnung an bleibt der Wert ziemlich konstant. Verss. mit Lagg. von HCl in Isoamyloxyd ergaben identische Werte mit denen, die aus den Chlorderivaten der Paraffine berechnet waren. Da also die Verdünnung als solche ohne Einfluſs ist, und man für Verbb. der Halogenwasserstoffe mit W. verringertes Drehungsvermögen erwarten sollte, so erscheinen die Resultate zur Zeit ganz unerklärlich.

Bei Unters. der Verbb. von Ammoniak und Aminen mit den Halogenwasserstoffen

zeigte sich, daſs die Werte für die Ammonverbb. denen entsprechen, die man unter der Annahme erhält, daſs $NH_3$ und Halogenwasserstoffe unverbunden in ihren Lsgg. nebeneinander bestehen. Das Drehungsvermögen ändert sich indessen nicht mit der Konzentration der Lsgg. Bei dem Triäthylammoniumchlorid sind die Zahlen geringer, und es findet dabei augenscheinlich eine geringere Dissociation statt. Bei dem Tetraäthylammoniumchlorid scheint gar keine oder doch eine nur äuſserst geringe Dissociation Platz zu greifen. Lsgg. von Ammoniumjodid und Diäthylammoniumchlorid in absolutem A. zeigen eine, wenn auch groſse, doch etwas geringere Dissociation als wss. Lsgg. Die Werte für Ammoniumnitrat stimmen mit den berechneten annähernd überein; die für Ammoniumsulfat stimmen nicht gut, die für das saure Sulfat ergaben die berechneten Werte. Das neutrale Sulfat unterliegt in wss. Lsg. einer geringen Dissociation, was auch mit der Thatsache in Einklang steht, daſs aus diesen Lsgg. beim Erwärmen $NH_3$ entweicht.

Bei der *Diskussion* über die Arbeit bemerkte GLADSTONE, daſs auch bei Unters. des molekularen Brechungsvermögens von Lsgg. der Halogenwasserstoffsäuren und der $HNO_3$ und $H_2SO_4$ sich Werte ergaben, die höher waren, als die berechneten, und daſs bei Vermehrung des W. eine geringe Zunahme in dem spezifischen Brechungsvermögen zu beobachten war. Dieser Gegenstand verdient sorgfältige Unters., weil dadurch auf das Auftreten von Dissociation Licht geworfen werden kann. Da Erhöhung der Temperatur die Dissociation sehr befördert, so müssen die Unterss. bei verschiedenen Temperaturen wiederholt werden. Bei Bestimmung des Lichtbrechungs- und -zerstreuungsvermögens der von PERKIN angewandten Lsg. von HCl in Isoamyloxyd fand GLADSTONE, daſs die für HCl daraus berechneten Werte weit kleiner sind, als die von wss. Lsgg. gelieferten. Es liegt also wiederum ein Fall vor, bei dem es sich zeigt, wie das magnetische Drehungsvermögen, das Brechungs- und das Zerstreuungsvermögen des Lichtes korrespondierende Eigenschaften sind.

RAMSAY wirft die Frage auf, ob nicht die früher für verd. wss. Lsgg. erhaltenen Werte durch die Dissociationshypothese erklärt werden können, wonach HCl in wss. Lsg. in H- und Cl-Atome dissociiert ist.

ARMSTRONG erwidert darauf, daſs zwar die mit wss. Lsgg. erhaltenen Werte für die Spaltung in Atome sprechen könnte, daſs aber die für Lsgg. in Isoamyloxyd erhaltenen normalen Werte den Beweis liefern, daſs die Dissociationshypothese (ARRHENIUS) ungenügend zur Erklärung ist, und daſs das W. hierbei eine aktive Rolle spielt. Nach der jetzt modernen Dissociationshypothese müſsten die Werte für gleich konz. Lsgg. in jedem Lösungsmittel gleich sein, da ja danach das Lösungsmittel als Verdünnungsmittel wirkt, wie ein Gas für das andere. PERKIN's Ergebnisse zeigen, daſs eine gewisse Menge der Wassermoleküle mit den HCl-Molekülen einer Drehung unterliegen. Wenn PERKIN annimmt (s. o.), daſs Hydrate ein geringeres und nicht ein höheres Drehungsvermögen, als die reinen Verbb. zeigen würden, so stützt er dies auf Beobachtungen an den Hydraten der $HNO_3$, der $H_2SO_4$, des Aldehydes und des Chlorals, von Verbb. also, die sämtlich mehrwertige Elemente enthalten; das Verhalten einwertiger Elemente ist wahrscheinlich ein besonderes. Auch ARMSTRONG ist der Ansicht, daſs Beobachtungen bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen werden müſsten; sie würden sogar für die eine oder die andere Hypothese entscheidend sein. Wird die Vermehrung der Drehung durch Hydrate hervorgerufen, so müſste die Drehung beim Erwärmen kleiner werden, da Hydrate bei höherer Temperatur zerfallen. Findet aber eine Spaltung in Atome statt, so müſste diese und damit die Drehung bei Temperaturerhöhung sich vergröſsern. Allerdings ist es nötig, die Verss. innerhalb weiter Temperaturunterschiede vorzunehmen, da mäſsige Erwärmung nicht immer eine wesentliche Vermehrung der Spaltung in Atome hervorrufen würde. (LChS. [7/11.* 89.]; ChN. **60**. 253—54.) BODLÄNDER.

**P. Alexejeff und E. Werner,** *Neutralisationswärme einiger aromatischer Ver-*

*bindungen* (vgl. **89**. I. 834). Der Einfluſs eingeführter Nitro- oder Amidogruppen in das Molekül aromatischer Verbb. auf die bei der Verb. dieser Körper mit Natron freiwerdende Wärme wurde schon von LUGININ studiert, aber es wurde noch nicht das Augenmerk darauf gerichtet, wie der genannte Effekt von der fortschreitenden Reduktion der Nitroprodukte beeinfluſst werde. Auch lieſs unzureichendes Material eine Vergleichung aromatischer Isomerer nicht zu, und soll vorliegende Arbeit das Vorhandene in beiden Richtungen vervollständigen. Die Unters. bezieht sich auf Nitrophenole, Azophenole, Phenolazotoluol, Nitrobenzoësäure, Azobenzoësäure, Amidobenzoësäure, Cuminsäure, Nitrocuminsäure, Azocuminsäure und Hydrazocuminsäure. (Ž. **21**. I. 477—89. 15.[27.]5. 89.) JANEČEK.

**Robert Wegner**, *Über die Molekularrefraktion der Haloidsalze des Lithiums, Natriums und Kaliums.* Nach LANDOLT ist das Refraktionsäquivalent oder die Molekularrefraktion durch die Gleichung $M = P\frac{n-1}{d}$ auszudrücken, in der P das Molekulargewicht, n den Brechungsindex, d das spez. Gewicht bedeutet. Endlich hat LANDOLT die Refraktionsäquivalente einer Anzahl von Elementen auch mit Zugrundelegung der Formel $M = P\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ abgeleitet. Bei Salzen ist es nicht immer möglich, direkte Best. ihrer Molekularrefraktion auszuführen, und muſste man sich hierzu die spezifische Brechung ihrer wässerigen Lösungen bestimmen. Hierzu dient die Formel $s = \frac{100(L-W)}{p} + W$; in dieser bezeichnet L die entweder auf $\frac{n-1}{d}$ oder $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ bezogene spez. Brechung der Salzlsg., W diejenige des W. und s die zu berechnende des Salzes. Angesichts der Unsicherheit, welche über die Frage herrscht, ob die aus den Salzlsgg. verschiedener Konzentration abgeleiteten spez. Brechungen als übereinstimmend angesehen werden dürfen oder ob dieselben in einer bestimmten Beziehung zu dem Salzgehalte stehen, hat Vf. auf Veranlassung LANDOLT's mit reinen Alkalisalzen Verss. angestellt, aus denen sich ergab, daſs 1. bei abnehmendem Prozentgehalte (p) der Lsgg. an Salz, während D. und Brechungsindex sich vermindern, eine stetige Zunahme der spez. Refraktion $\left(\frac{n-1}{d}\right)$ eintritt. 2. Berechnet man aus der spezifischen Brechung der Lsg. (L), derjenigen des W. (W) die spez. Refraktion des Salzes (s) nach der oben angeführten Gleichung, so zeigt sich bei allen Substanzen unzweifelhaft die Erscheinung, daſs s mit abnehmendem p eine allmähliche Vergröſserung erleidet. Dieses Verhalten tritt in stärkerem Grade bei den auf die Formel $\frac{n-1}{d}$ sich stützenden Werten hervor, als bei dem mit $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ erhaltenen. Einige Salze, wie NaCl, NaBr, NaJ, KJ lassen die Zunahme besonders deutlich erkennen, in etwas minderem Grade zeigt sie sich bei KCl, LiCl; in mehreren Fällen, wie bei NaJ, KBr, LiCl, LiBr, LiJ geben die verd. Lsgg. bisweilen Werte, welche die Regelmäſsigkeit der Zunahme stören, was jedoch bei dem geringen Salzgehalte einem Versuchsfehler zugeschrieben werden kann. Daher resultiert aus den Verss. der folgende Satz: „Berechnet man mittels der Mischungsformel aus der spezifischen Brechung verschieden konz. Salzlsgg. diejenige des reinen Salzes, so ergiebt sich für die letztere kein konstanter Wert, sondern vielmehr Zahlen, welche mit abnehmendem Salzgehalte eine stetige kleine Zunahme zeigen.“ Hierdurch ist aber von vornherein die Unmöglichkeit dargethan, die spezifische Brechung der Salze aus ihren Lsgg. mit Genauigkeit abzuleiten. Man wird sich mit der Aufstellung angenäherter Werte begnügen müssen.

Stellt man Vergleichungen zwischen den Molekularrefraktionen der betr. Salze an,

und geht man 1. von einem Salzgehalte, p = 10%, aus, 2. von der äquivalenten Konzentration einer 2%ig. LiCl-Lsg., und 3. denjenigen Molekularrefraktionen, welche unendlich verdünnten Lsgg. angehören und sich durch die Interpolationsformel M = A + Bp (worin A und B Konstante sind) ermitteln lassen, so kann man weiter folgende Tabelle berechnen:

| | 10% Lsg. | Diff. | Äquiv. konz. | Diff. | Für unendliche Verd. | Diff. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| LiCl | 8,64 | | 6,68 | | 8,70 | |
| Br | 12,19 | 3,55 | 12,27 | 3,59 | 12,33 | 3,63 |
| J | 18,44 | 6,25 | 18,46 | 6,19 | 18,48 | 6,15 |
| NaCl | 9,16 | | 9,17 | | 9,18 | |
| Br | 12,70 | 3,54 | 12,72 | 3,55 | 12,74 | 3,56 |
| J | 19,02 | 6,32 | 19,03 | 6,31 | 19,06 | 6,32 |
| KCl | 11,17 | | 11,18 | | 11,12 | |
| Br | 14,74 | 3,57 | 14,75 | 3,57 | 14,76 | 3,57 |
| J | 21,10 | 6,36 | 21,12 | 6,37 | 21,20 | 6,44 |

Somit drücken die betreffenden Differenzen die Zunahme der Molekularrefraktion aus, welche eintritt, wenn in den Salzen 1. Chlor durch Brom, 2. Brom durch Jod ersetzt wird. Die Verhältnisse sind nahe übereinstimmend und unabhängig von der Konzentration. Derselbe Vergleich, für die Metalle angewandt, ergiebt Differenzen für Na—Li von 0,54, bez. 0,50, bez. 0,49, und für K—Na 2,04, bez. 2,06. Die Atomrefraktion der Alkalimetalle ergiebt sich aus den Molekularrefraktionen der Salze u. den für Cl, Br, J zu 6,02, 8,95 und 13,99 abgeleiteten Werten, wie folgt:

| | Aus 10%ig. Lsgg. | Äquiv. Konzentr. | Unendl. Verdünnung |
|---|---|---|---|
| Li berechnet aus LiCl | 2,62 | 2,66 | 2,68 |
| Li berechnet aus LiBr | 3,24 | 3,32 | 3,38 |
| Li berechnet aus LiJ | 4,45 | 4,47 | 4,49 |
| Na „ „ NaCl | 3,14 | 3,15 | 3,16 |
| Na „ „ NaBr | 3,75 | 3,77 | 3,79 |
| Na „ „ NaJ | 5,03 | 5,04 | 5,07 |
| K „ „ KCl | 5,15 | 5,16 | 5,17 |
| K „ „ KBr | 5,79 | 5,80 | 5,81 |
| K „ „ KJ | 7,11 | 7,13 | 7,21 |

Bei der hier gemachten Annahme, daſs die Atomrefraktionen der Haloide in allen Verbb. die nämlichen sind, resultieren somit für die Atomrefraktion jedes Alkalimetalles Zahlen, welche in erheblichem Grade mit dem Atomgewichte des Haloids zunehmen. Es dürfte indes das wahrscheinlichste sein, daſs bei allen diesen Salzen die Atomrefraktionen der beiden miteinander vereinigten Elemente keine konstanten Gröſsen sind, sondern sich gegenseitig beeinflussen. (Diss. Berlin. [6/8.] Chem. Lab. der landw. Hochsch. Prof. LANDOLT.) PROSKAUER.

**Berthelot** und **P. Petit**, *Tierische Wärme und Bildungs- und Verbrennungswärme des Harnstoffs*. Die Verbrennung des Harnstoffs in der kalorimetrischen Bombe gab für 1 g 2530,1 cal., oder für das Grammmolekül 151,8 Cal. bei konstantem Volum und 151,5 Cal. bei konstantem Druck. Hieraus folgt 80,8 Cal. als Bildungswärme des Harnstoffs aus den Elementen; die Lösungswärme bei 11° wurde für das Molekül zu −3,58 Cal. gefunden, die Bildungswärme des im W. oder Harne gel. Harnstoffs ist also + 77,2 Cal. Die Verbrennungswärme des gel. Harnstoffs ist 160,9 Cal. Aus diesen Angaben leiten sich noch folgende Werte für gewisse Bildungsweisen des Harnstoffs her:

$C_2O_4$ Gas $+ 2H_3N$ Gas $= C_2H_4N_2O_4$ fest $+ H_2O_2$, flüssig. $+ 31{,}1$ Cal.
$C_2O_4$ gel. $+ 2H_3N$ gel. $= C_2H_4N_2O_4$ gel. $+ H_2O_2$, flüssig. $+ 4{,}3$ Cal.

Nimmt man die $CO_2$ und das $H_3N$ vorher verbunden an zu gel. Ammoniumcarbonat, so entwickelt diese Verb. nach früheren Unterss., je nach der Verd. und dem ungleichen Grade der Dissociation des Salzes $+ 10{,}7$ bis 12,3 Cal. Die Bildung des Harnstoffs mittels dieses Salzes würde also endothermisch werden und $- 6{,}4$ bis $-8{,}0$ Cal. absorbieren, woraus sich erklärt, daſs dieselbe direkt nicht stattfindet. Dagegen entwickelt die Umwandlung des Harnstoffs in Ammoniumcarbonat $+ 6{,}4$ bis 8,0 Cal., woraus sich wieder die Leichtigkeit erklärt, mit welcher diese Rk. unter dem Einflusse von Spezialfermenten eintritt.

Die Wärme, welche der Umwandlung des Ammoniumcyanats in den isomeren Harnstoff entspricht, kann nach Analogie abgeschätzt werden. Thatsächlich erfolgt die Substitution von K gegen $H_4N$ in den festen Salzen mit einer fast konstanten Wärmeentwickelung, deren Wert $+ 28{,}7$ Cal. beträgt. Dieselbe Differenz besteht zwischen den Sulfocyanaten von K und $H_4N$. Wendet man diese Zahl auf das Kaliumcyanat an, dessen Bildung $+ 102$ Cal. entwickelt, so folgt daraus als Bildungswärme des Ammoniumcyanats aus den Elementen $+ 73{,}7$ Cal. Folglich wird die Umwandlung dieses Salzes in Harnstoff ungefähr $+ 7{,}1$ Cal. entwickeln, ein nicht unbeträchtlicher positiver Wert, welcher die Leichtigkeit erklärt, womit sich diese Metamorphose vollzieht.

Die totale Oxydation des Harnstoffs würde eine um 11,8 Cal. geringere Wärmemenge entwickeln als die seiner, als frei angenommenen verbrennlichen Elemente, nämlich 151,5 Cal. statt 163,3 Cal. Indes ist dies nur ein Ausnahmefall, da in der Natur der Harnstoff allgemein ausgeschieden wird. Die Bildung des Harnstoffs entspricht der Entwickelung von 2 bis 3 % der tierischen Wärme in dem menschlichen Körper, und diese Wärme muſs derjenigen hinzugerechnet werden, welche sich aus der durch die Lungen ausgeschiedenen $CO_2$ berechnen läſst. (Cr. **109**. 759—64. [18/11.* 89.].) SACHSSE.

**F. Stohmann, Cl. Kleber** und **H. Langbein**, *XX. Über den Wärmewert des Methylakohols und fester Methyläther.* Auch diese Verss. wurden mit der (**89**. II. 232) beschriebenen BERTHELOT'schen Bombe angestellt. Es ergaben sich die folgenden Verbrennungs- und Bildungswärmen:

| | Formel | Mol.-Gewicht | Wärmew. Cal. | Bildungswärme Cal. |
|---|---|---|---|---|
| p-Oxybenzoësäuremethyläther | $C_8H_8O_3$ | 152 | 896,0 | 132,0 |
| Anissäuremethyläther | $C_9H_{10}O_3$ | 166 | 1069,3 | 121,7 |
| Zimmtsäuremethyläther | $C_{10}H_{10}O_2$ | 162 | 1213,6 | 71,4 |
| Gallussäuremethyläther | $C_8H_8O_5$ | 184 | 801,3 | 226,7 |
| $\beta$-Naphtoësäuremethyläther | $C_{12}H_{10}O_2$ | 186 | 1402,4 | 70,6 |
| o-Phtalsäuredimethyläther, flüssig | $C_{10}H_{10}O_4$ | 194 | 1120,4 | 164,6 |
| Derselbe fest | $C_{10}H_{10}O_4$ | 194 | 1113,9 | 171,1 |
| m-Phtalsäuredimethyläther | $C_{10}H_{10}O_4$ | 194 | 1117,7 | 173,3 |
| p-Phtalsäuredimethyläther | $C_{10}H_{10}O_4$ | 194 | 1112,2 | 172,8 |
| Oxalsäuredimethyläther | $C_4H_6O_4$ | 118 | 402,1 | 180,9 |
| Bernsteinsäuredimethyläther, fest | $C_6H_{10}O_4$ | 146 | 703,6 | 205,4 |
| Derselbe flüssig | $C_6H_{10}O_4$ | 146 | 708,5 | 200,5 |
| Fumarsäuredimethyläther | $C_6H_8O_4$ | 144 | 664,7 | 175,3 |
| Trimesinsäuretrimethyläther | $C_{12}H_{12}O_6$ | 252 | 1292,5 | 249,5 |
| Citronensäuretrimethyläther | $C_9H_{14}O_7$ | 234 | 983,5 | 345,5 |
| Mellithsäurehexamethyläther | $C_{18}H_{18}O_{12}$ | 426 | 1825,6 | 487,4 |
| Citronensäure | $C_6H_8O_7$ | 192 | 474,6 | 365,4 |
| Methylalkohol | $CH_4O$ | 32 | 170,6 | 61,4 |

Aus den Zahlen für feste A. aus festen Säuren ergiebt sich, dafs der von BERTHELOT aufgestellte Satz: „Die Bildung der zusammengesetzten Ä. verläuft endotherm und es ist die Verbrennungswärme des Ä. gleich der der Summe seiner Komponenten + 2 Cal. für jedes bei der Bildung des Ä. beteiligte Alkoholmolekül", nicht strenge Gültigkeit hat. Bei den meisten der untersuchten Ä. ist allerdings der Bildungsprozefs endotherm, und die Bildungswärme ist bei den Monoäthyläthern −0,7 bis −3,5, bei den Dimethyläthern −0,7 bis −3,4, bei dem Trimesinsäuretrimethyläther −13,1 und beim Hexamethyläther −13,8 Cal.; der Bildungsprozefs des p-Oxybenzoësäuremethyläthers, des Gallussäuremethyläthers und des Citronensäuretrimethyläthers ist aber exotherm mit Bildungswärmen von bezw. + 0,5, + 3,4, + 2,9 Cal. Bezüglich isomerer Verbb. ergaben sich, entgegen den früheren Angaben der Vff., geringe Abweichungen der Wärmewerte, und die Methyläther der drei Phtalsäuren zeigen analoge Unterschiede, wie die drei Phtalsäuren selbst, dergestalt, dafs der o-Säure der gröfste, der p-Säure ein mittlerer und der m-Säure der kleinste Wasserwert zukommt. Der Wärmewert stellungsisomerer Säuren verändert sich fast stets im gleichen Sinne, wie deren elektrisches Leitungsvermögen; dies Gesetz unterliegt allerdings einigen Abweichungen, bei denen die Wärmewerte vielleicht nicht ganz genau bestimmt sind. Der Eintritt einer Methylgruppe in eine Carboxyl- oder Hydroxylgruppe bedingt gleiche Wärmetönung. (Jpr. **40**. 341—64.) BODLÄNDER.

## Anorganische Chemie.

**W. Muthmann**, *Krystallographisch-chemische Notizen.* 1. *Molybdänsaures Silber*, $Ag_2MoO_4$: Tesseral, O.3O3.

2. *Rhodanwismut*, $Bi(CNS)_3$: Rhombisch, a : b : c = 0,76134 : 1 : 0,28432, in der Richtung der c-Axe hemimorph.

3. *Kaliumauribromid*, $KAuBr_4$: Monoklin, a : b : c = 0,79688 : 1 : 0,3610 : ac = 85°34′2″. (ZKr. **15**. 387. 12/4. 89. München.) NIES.

**Arthur Richardson**, *Einwirkung von Licht auf feuchten Sauerstoff.* Die Ggw. von flüssigem W. erleichtert die Oxydation vieler Substanzen durch Sauerstoff im Sonnenlichte, während bei Ggw. von Wasserdampf die Oxydation sehr langsam ist und zuweilen ganz aufhört. So wird Wasserstoffsuperoxyd gebildet, wenn W., welches reinen Ä. enthält, dem Lichte in einer Atmosphäre von Sauerstoff ausgesetzt ist, nicht aber, wenn ein Gemisch von Wasserdampf, Ätherdampf u. Sauerstoff belichtet wird. In Ggw. von $CO_2$ statt von Sauerstoff findet keine Bildung von Wasserstoffsuperoxyd statt. Es bildet sich ferner nicht, wenn ätherhaltiges W. im Dunkeln in einer Atmosphäre von Sauerstoff aufbewahrt wird. Wird reines (?) W. mit etwas $H_2SO_4$ versetzt dem Sonnenlichte ausgesetzt, so bildet sich, wie Vf. annimmt durch Oxydation von W., Wasserstoffsuperoxyd, im Dunkeln verschwindet dasselbe wieder und tritt von neuem bei wiederholter Belichtung auf.

Mit Recht wurde in der Diskussion von ARMSTRONG u. a. darauf hingewiesen, dafs wahrscheinlich Oxydation organischer Substanzen im W. im letzteren Falle die Ursache der Bildung u. Zerstörung von Wasserstoffsuperoxyd war. (LChS. [7/11.* 89.]; ChN. **60**. 255.) BODLÄNDER.

**Moritz Traube**, *Zur Lehre von der Autoxydation (langsame Verbrennung reduzierender Körper).* Vf. wendet sich gegen die letzte Arbeit HOPPE-SEYLER's (**89**. II. 840), welche zahlreiche Behauptungen bringt, die den Sachverhalt zu verwirren drohen. Vor allem handelt es sich um die Entscheidung der Frage, ob, wie HOPPE-SEYLER immer noch behauptet, nascierender H und reduzierende Körper überhaupt bei Ggw. von O kräftig oxydierend wirken, während die Verss. des Vf.'s das Gegenteil

beweisen. HOPPE-SEYLER sucht die Entscheidung dieser Streitfrage nur hinauszuschieben, ohne sachliche Einwendungen gegen die Verss. des Vf.'s vorbringen zu können. Die vom Palladiumwasserstoff bei Ggw. von $O_2$ bewirkten kräftigen Oxydationen schreibt HOPPE-SEYLER dem nascierenden H zu, obgleich sie unter Mitwirkung des Palladiums geschehen. Da derselbe auch hier sachliche Einwendungen gegen die Verss. des Vf.'s nicht zu erheben weifs, so hält Vf. auch die Streitfrage betreffs des Palladiumwasserstoffs für erledigt. Die Oxydationswirkungen dieses Körpers können nicht dem nascierenden H zugeschrieben werden, da das Palladium mitwirkt. Auch in bezug auf die dritte wesentliche Streitfrage, in welcher Weise das von SCHÖNBEIN in zahlreichen Autoxydationsprozessen gefundene $H_2O_2$ entsteht, giebt HOPPE-SEYLER jetzt eine bestimmte Erklärung nicht ab. Vf. sieht auch diese Streitfrage in seinem Sinne als erledigt an. HOPPE-SEYLER hat ferner behauptet, er habe die Entstehung von $H_2O_2$ durch Reduktion des indifferenten O bereits vor dem Vf. ausgesprochen. Vf. hat schon früher entgegnet, dafs HOPPE-SEYLER unter Reduktion Entziehung von O, Vf. dagegen Addition von H verstehe. HOPPE-SEYLER kann sonach höchstens den Anspruch erheben, eine gänzlich falsche Ansicht ausgesprochen zu haben, nicht aber, dafs Vf. sich seiner Ansicht angeschlossen hätte. In seinen elektrolytischen Verss. über den an der Kathode nascierenden H hatte Vf. nachgewiesen, dafs derselbe mit O zunächst quantitativ in $H_2O_2$ übergeht, das erst in einem zweiten Prozefs zu W. reduziert wird. $H_2O_2$ ist also zweifellos ein Zwischenprodukt. Diese Beobachtung erklärt HOPPE-SEYLER lediglich als notwendige Folge seines (falschen) Satzes I, dem er selbst früher keine Bedeutung beigelegt hatte, und den er durch eine Bemerkung widerlegt, in welcher er nachweist, dafs durch Einw. von O-Atomen auf Wasser $H_2O_2$ nicht entstehen kann. HOPPE-SEYLER widerlegt aber damit auch seine Hypothese über O-Aktivierung überhaupt, denn da, wie HOPPE-SEYLER richtig bemerkt, $H_2O_2$ durch jedes neu hinzutretende O-Atom zerstört wird, so schliefst die Anwesenheit von $H_2O_2$ die Anwesenheit von O-Atomen aus, und es kann in den Autoxydationsprozessen, wo $H_2O_2$ thatsächlich auftritt, eine Abspaltung von O-Atomen aus $O_2$ nicht stattfinden. Vf. glaubt, die Diskussion mit HOPPE-SEYLER über Autoxydationen nunmehr schliefsen zu dürfen. (B. **22**. 3057—62. 9/12. [Nov. 89.] Breslau.) SACHSSE.

**L. Ilosvay**, *Gegenwart der salpetrigen Säure in der Luft.* Vf. hat nach salpetriger Säure, Salpetersäure und Ammoniak auf den Blättern von Pflanzen und Bäumen gesucht u. hat dann weiter geprüft, ob der Boden diese Verbb. auf seiner Oberfläche kondensiert. In dem am Morgen von Pflanzen gesammelten Tauwasser konnte leicht salpetrige Säure nachgewiesen werden, in dem W., welches in späteren Tagesstunden von Blättern gesammelt wurde, fehlte dieselbe. Vf. schliefst daraus, dafs sich konstant auf Blattflächen N-Verbb. finden, dafs diese aber am Tage entweder durch den von den Pflanzen ausgeschiedenen O oder durch den O der atmosphärischen Luft zu Salpetersäure oxydiert werden. Auch stickstofffreier Boden kondensiert aus der Atmosphäre salpetrige Säure u. Salpetersäure. (BPar. [3.] **2**. 666—67. 20/11. 89.) SACHSSE.

**J. Habermann**, *Neue Methode zur Darstellung von völlig reinem Schwefelwasserstoff.* Man mischt in einem mit Sicherheitsrohr versehenen Kolben 1 Tl. CaS und 2 Tle. kryst. $MgCl_2$ mit Wasser zu einem dünnen Brei und verbindet das Gasableitungsrohr mit einer Waschflasche mit destilliertem W. Beim Erwärmen entw. sich $H_2S$ nach den Gleichungen:

I. $MgCl_2 + nH_2O = Mg(OH)_2 + 2HCl + (n-2)H_2O$
II. $2HCl + CaS = CaCl_2 + H_2S$.

Da die der Gleichung I entsprechende Reaktion nur beim Erhitzen stattfindet, so

hört mit dem Auslöschen der Flamme die Gasentw. auf. (Verh. d. naturw. Ver. zu Brünn; ChZ. **13**. Rep. 314.) ARENDT.

**S. U. Pickering**, *Isolierung eines in der Lösung existierenden Tetrahydrates der Schwefelsäure.* Wie schon früher (**89**. II. 14 u. 435) mitgeteilt, führten den Vf. Unregelmäfsigkeiten in den Kurven, welche D. und andere Eigenschaften von wss. Schwefelsäurelsgg. ausdrücken, zu der Annahme, dafs ein festes Hydrat mit $5^1/_2$ oder 4 Molekülen W. existieren müsse. In der That gelang es, die letztere Verb. in Form grofser, scharf ausgebildeter, harter Krystalle zu erhalten. Die Kurve der Lsgg. dieser Verb. hat zwei von —80° ansteigende Arme, die bei —25° zusammentreffen, bei einem Punkte, der genau der Zus. des Tetrahydrates entspricht.

Abgesehen davon, dafs die Isolierung dieses Hydrates die direkte Folge der Erkennung seiner Existenz im gel. Zustande ist, stellt Vf. allgemein die Ansicht auf, dafs die Krystallisation einer Substanz aus einer Fl. nötigt, ihre Existenz in der Fl. anzunehmen. Es giebt vier Möglichkeiten: 1. die festen Bestandteile erstarren getrennt voneinander und vereinigen sich erst nachträglich; diese Ansicht ist offenbar unhaltbar. 2. Die Molekularaggregate, welche die Krystalle zusammensetzen, werden direkt aus Säure und W. gebildet; dies würde heifsen, dafs ein Hydrat keine chemische Verb. ist, und würde es aufserdem unerklärt lassen, wieso sich diese festen Aggregate gesetzmäfsig zu grofsen Krystallen aneinander lagern können. 3. Das chemische Molekül der Verb. wird in der Lsg. gebildet, kann darin aber nicht existieren, sondern scheidet sich unmittelbar darauf aus; das ist gleichbedeutend, wie die Behauptung, dafs das Hydrat eine unl. Substanz ist, eine Annahme, die kaum aufrecht erhalten werden könnte, auch wenn die Substanz nicht krystallinisch wäre. 4. Dafs die Moleküle des Hydrates schon in der Flüssigkeit fertig gebildet sind und darin bleiben, bis die Temperatur unter ihren Gefrierpunkt sinkt; dies ist nach des Vf.'s Annahme die einzig richtige Hypothese.

Wenn eine Fl. bestimmten F. hat, wenn ihre Temperatur konstant bleibt, bis die Gesamtmenge der Fl. erstarrt ist, wenn irgend eine Änderung in ihrer Zus. ihren Gefrierpunkt erniedrigt, so ist das ein sicherer Beweis, dafs die Fl. eine bestimmte, wenn auch vielleicht etwas dissociierte Verb. ist; gilt diese Folgerung nicht für den vorliegenden Fall, so mufs man in allen Fällen seine Giltigkeit leugnen u. schliefsen, dafs keine Fl. eine bestimmte Verb. ist. Da Vf. aus seinen bei Temperaturen von 8 bis 38° angestellten Bestimmungen von D. die Existenz des Hydrates gefolgert hat, so mufs man annehmen, dafs es nicht nur bei —25°, sondern auch bei den höheren Temperaturen existiert. Vf. glaubt, dafs auch das Dihydrat vielleicht im festen Zustand erhalten werden wird, da für Säuren, die annähernd dessen Zus. zeigen, die Gefrierpunkte noch nicht erreicht worden sind. Mit dem Monohydrat krystallisieren auch kleine Mengen eines anderen Hydrates, dessen Zus. Vf. noch nicht ermittelt hat. (LChS. [7/11.* 89.]; ChN. **60**. 253.) BODLÄNDER.

**Theodor Grofs**, *Chemische Versuche über den Schwefel.* 1. Vf. fand in präzipitiertem Schwefel eine Substanz, welche nicht als Verunreinigung beigemengt sein kann, weil sie sonst durch analoge Behandlung sich auch aus Stangenschwefel würde gewinnen lassen. Dieselbe scheint ein Zersetzungsprod. des Schwefels zu sein und führt zur Vermutung, dafs das vom Vf. beobachtete Verhalten der Schwefelmilch mit den verschiedenen Modifikationen des Schwefels zusammenhängt. Aus Gründen, deren Angaben Vf. sich für später vorbehält, nimmt derselbe an, dafs der S und mehrere andere für Elemente geltende Körper C-Verbb. sind. Ebenso hält er auch das obige Zersetzungsprod. für eine derartige Verb.

2. Ein ähnliches Produkt hat Vf. beim Schmelzen von $PbSO_4$ und Kali isoliert. Weitere Mitteilungen sind vorbehalten worden. (PP. **22**. 825—26. Techn. Hochsch. Berlin. Der Wien. Akad. eingereiht [24/10.*] 89.) PROSKAUER.

**Parker** und **Robinson**, *Gewinnung von Jod durch Elektrolyse seiner Metallverbindungen.* Das Zersetzungsgefäfs ist durch eine poröse Scheidewand in zwei Zellen geteilt: die eine enthält die mit $H_2SO_4$ versetzte Lsg. des Jodmetalls und die Anode von Pt oder C; die andere eine alkal. Lsg. u. die eiserne Kathode. Die Stromdichte soll 0,02 Ampère auf 1 qcm der Platte betragen. (Electrician **23**. 344.) ARENDT.

**C. W. Blomstrand**, *Über die Sauerstoffsäuren des Jods.* In einer früheren Abhandlung (Jpr. **34**. 433) hatte Vf. auf die Analogie der Überjodsäure mit der Orthophosphorsäure hingewiesen. Die eine sei eine Verb. des fünfwertigen Radikals JO mit im normalen Zustande fünf Hydroxylgruppen, während die Orthophosphorsäure eine Verb. des dreiwertigen Radikals PO vorstelle. Beide Säuren zeigen ein ganz analoges Verhalten und unterscheiden sich wesentlich von der Überchlorsäure mit dem einwertigen Radikal $ClO_3$, die der Salpetersäure entspricht. Die Überjodsäure giebt je nach der Stärke der Basen ebenso wie die Phosphorsäure verschieden basische Salze und unter Verlust von W. Anhydrosalze. Die Jodsäure entspricht der Metaphosphorsäure und unterscheidet sich wesentlich von der Chlorsäure; die letztere giebt keine sauren Salze und keine Doppelsalze mit zwei Säuren. Die Analogie der Jodsäure mit der Metaphosphorsäure tritt hervor, wenn man das Radikal der letzteren nicht $PO_2$, sondern PO.O schreibt; es ergiebt sich dann für die Jodsäure JO.O. Durch die Formel HO.PO.O wird ausgedrückt, dafs das eine als Rest zweier Hydroxyle der Orthophosphorsäure zurückgebliebene Sauerstoffatom eine andere Rolle spiele und leichter in Rk. zu bringen sei, wie das an Phosphor fester gebundene, während in dem Radikal der Salpetersäure $NO_2$ eine solche Verschiedenheit der Sauerstoffatome nicht angenommen werden könne. Wie der extraradikal gebundene Sauerstoff im Aldehyd $C_2H_4.O$ diesen befähigt, polymere Formen zu bilden, wird die der Metaphosphorsäure im Gegensatze zur Salpetersäure eigentümliche Fähigkeit, Kondensationsprodukte zu bilden, durch die Natur des loser gebundenen Sauerstoffes im Radikal PO.O erklärt. Es läfst sich die Struktur der Dimetaphosphorsäure nach dem Schema erklären:

$$HO.PO.\overset{O}{\underset{O}{}}PO.OH \quad \text{oder} \quad HO.PO\overset{O.PO.O}{\underset{OH}{}},$$

der Trimetaphosphorsäure nach dem Schema:

$$\begin{matrix} HO.PO.O \\ \quad | \quad | \\ \quad O \quad PO.OH \\ \quad | \\ HO.PO.O \end{matrix} \quad \text{oder} \quad HO.PO\overset{O.PO.}{\underset{OH}{}}\overset{O.PO.O}{\underset{OH}{}}.$$

Die Rkk. der Metaphosphate bei Glühhitze sprechen für die erste Art der Bindung, also für reine Anhydridreaktion. Bei der Jodsäure läfst sich das Auftreten von sauren Salzen und von Doppelsalzen auf analoge Art erklären; es wäre also die Struktur des Kaliumdijodats:

$$KO.JO\overset{O}{\underset{O}{}}JO.OH \quad \text{oder} \quad KO.JO\overset{O.JO.O}{\underset{OH}{}},$$

des Doppelsalzes mit Kaliumhydrosulfat:

$$KO.SO_2.O.JO\overset{OK}{\underset{OH}{}} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} KO.SO_2.O.JO.OK \\ \quad | \\ \quad O \\ \quad | \\ KO.SO_2.O.JO.OK \end{matrix} + H_2O.$$

Vf. untersuchte eine Anzahl dieser Verbb.

Kaliumsulfojodat, empirisch $KOJO_3 + KHO_2.SO_2$, entsteht aus einer Lsg. von 1 Mol. Kaliumpyrosulfat u. $1^1/_2$ Mol. Kaliumjodat. Kaliummolybdatojodat, $KOJO_3 + MoO_3 + 2H_2O$, entsteht, wenn man eine ziemlich konzentrierte Lsg. von Jodsäure

mit einer salpetersauren Lsg. von Ammonmolybdat vermischt als weißer, kryptokrystallinischer Nd., ist wl. in W., ebenso wie das Ammonsalz, während das Natriumsalz ganz analog wie bei der Phosphormolybdänsäure ll. ist. Das Ammoniumsalz hat die Zus. $NH_4.O.JO_2 + MoO_2(OH)_2$. Durch Einw. von verd. $H_2SO_4$ auf ein Gemisch von Bariummolybdat mit Bariumjodat erhält man die freie Molybdänjodsäure von der wahrscheinlichen Zus. $2MoO_3.J_2O_5.5H_2O$, die ziemlich leicht zersetzbar ist und mit Lsgg. von Kali, Ammon, Erdalkali und Metallsalzen und Alkaloiden Ndd. giebt. Auch mit Wolframsäure tritt die Jodsäure zu einer Doppelsäure zusammen, von der das Kaliumsalz, $2K_2O.2WO_3.J_2O_5.3H_2O$, in nicht ganz reinem Zustande dargestellt wurde. Die Existenz von Doppelsalzen mit Chromsäure hat schon Berg (**87**. 778) berichtet; das Kaliumsalz ist nach des Vf's. Unterss., wahrscheinlich entgegen den Angaben Berg's, wasserhaltig und von der Zus. $K_2O.2CrO_3.J_2O_5.2H_2O$.

Während das Kaliumdijodat leichter entsteht als das Trijodat, bildet sich umgekehrt das Ammoniumtrijodat sehr leicht und das Dijodat wurde noch nicht erhalten. Das Ammoniumtrijodat scheidet sich aus einer Lsg. von 3 Überjodsäure auf ein $NH_3$ in großen klaren, triklinen Krystallen ab, die nach Rudelius fast ganz dieselben Winkel haben, wie das Kaliumtrijodat. Das Natriumtrijodat wurde als trockenes, äußerst fein krystallinisches Pulver erhalten von der Zus. $Na_2O.3J_2O_5.3H_2O$. (Jpr. **40**. 305—40. Lund.) Bodländer.

**Maquenne**, *Untersuchungen über die Hyponitrite.* (An. [6.] **18**. 551—71. — C. **89**. II. 240.) Arendt.

**Berthelot**, *Über die Bildungswärme der Hyponitrite.* (An. [6.] **18**. 571—75. — C. **89**. II. 239.) Arendt.

**Berthelot**, *Darstellung von Stickstoff aus der Luft.* Vf. benutzt dazu einen Apparat, den er als bekannt voraussetzt, da er ihn seit mehr als 20 Jahren in seinen Vorlesungen vorgezeigt hat. Es wird dabei Kupfer benutzt, welches bekanntlich in ammoniakalischer Lsg. rasch O absorbiert. Der Stickstoff bleibt zurück u. wird durch W., welches auf dieselbe Weise von dem gelösten O befreit worden ist, verdrängt. Der so erhaltene N muß von $NH_3$ und Spuren von Nitriten befreit werden, wozu man Kali und Schwefelsäure anwendet. Die Anordnung dieser Reinigungsmittel ist indes nicht gleichgültig. Läßt man das Gas erst durch verd. Schwefelsäure gehen, so wandelt sich die salpetrige Säure in Salpetersäure und Stickstoffdioxyd um, welches in der O-freien Atmosphäre sich hält und unabsorbiert durch das Kali geht. Es ist somit nötig, das Gas erst durch Kali von jeder Spur salpetriger Säure zu reinigen, dann durch Schwefelsäure das $NH_3$ zu binden. Um die letzten Spuren von O zu entfernen, läßt Vf. das Gas zuletzt noch eine mit Chromchlorür gefüllte Waschflasche durchströmen. (BPar. [3.] **2**. 643—44. 20/11. 89.) Sachsse.

**T. E. Thorpe** und **E. J. Hambly**, *Phosphoroxyfluorid.* Man erhält Phosphoroxyfluorid sehr bequem durch Erhitzung einer Mischung von Kryolith und Phosphorpentoxyd und Sammlung des Prod. über Quecksilber. Die Rk. ist analog der, wonach Kolbe und Lautemann $POCl_3$ durch Einw. von $P_2O_5$ auf Kochsalz erhielten:

$$2P_2O_5 + 3NaCl = POCl_3 + 3NaPO_3.$$

(LChS. [7/11.* 89.]; ChN. **60**. 254.) Bodländer.

**Georg Meyer**, *Über eine Verbindung der Borsäure mit Phosphorsäure.* Wenn man eine Lsg. von Phosphorsäure und Borsäure eindampft und den Rückstand mit w. W. auszieht, hinterbleibt ein unl. Pulver der Zus. $PO_4B$. Die Substanz rötet feucht Lackmus, ist unl. in h. W. und swl. in h. Alkalilsgg., wird von schmelzenden Alkalien und deren Carbonaten sofort gelöst, und giebt auch bei längerem Glühen mit Chlornatrium eine in W. l. Schmelze. (B. **22**. 2919. Aachen.) Bodländer.

**J. Habermann**, *Darstellung von reinem Wasserstoff.* Die von JACOBSEN (**87**. 975) empfohlene Methode zur Reinigung der $H_2S$ von Arsen ist durchaus zuverlässig und eignet sich auch zur Reinigung des H: man leitet das einigermafsen trockene Gas über Jod, mit dem sich der Arsenwasserstoff in HJ und Arsenjodür umsetzt, und wäscht dann mit destilliertem W. — Sollen dem H zugleich die aus dem Eisen stammenden unangenehm riechenden KW-stoffe entzogen werden, so schaltet man hinter die Jodröhre noch ein mit Paraffinstücken gefülltes N-Rohr ein. (Verh. d. naturf. Ges. zu Brünn 27; ChZ. **13**. 314.) ARENDT.

**H. N. Warren**, *Eine verbesserte Methode zur Bildung regelmäfsiger Krystalle.* Um gute Krystalle von Alaun zu erhalten, erwärmt Vf. eine gesättigte Lsg. von Alaun auf etwa 25°, bis sich kleine wohl ausgebildete Oktaeder ausscheiden. Diese werden herausgenommen, getrennt aufbewahrt, und die Lsg. läfst man auf 13° abkühlen; dabei scheidet sich eine grofse Menge undeutlicher Krystalle aus. Von diesen gieſst man die Mutterlauge ab, giebt die zuerst gewonnenen Krystalle hinein und stellt die Fl. auf eine Kältemischung. Die Krystalle wachsen dann sehr schnell und sehr regelmäfsig in der abgekühlten Fl. (ChN. **60**. 237.) BODLÄNDER.

**A. J. Rogers**, *Experimentaluntersuchungen über die Reduktion schwer reduxierbarer Metalle* (vgl. **89**. II. 1041). Vf. bringt eine Reihe von Verss. über die Elektrolyse von geschmolzenem Kryolith und Chloraluminium-Chlornatrium, auf welche hier nur verwiesen werden soll, da ein zusammenfassendes Ergebnis aus diesen Vers. nicht gezogen werden kann. (ChN. **60**. 237—39.) BODLÄNDER.

**H. Moissan**, *Darstellung und Eigenschaften des wasserfreien Platinfluorürs.* Platin wird durch freies Fluor (vgl. **86**. 690. 691) angegriffen. Ist das Fluor frei von HF, so findet dieser Angriff noch nicht bei 100°, sondern erst bei 500—600° statt. Man bringt ein Bündel Platindrähte in eine dicke Platinröhre oder in eine Röhre von Flufsspat, erhitzt auf Dunkelrotglut und leitet Fluor hindurch. Sobald sich das Fluorür gebildet hat, bringt man das Prod. in eine trockene Glasröhre; hat man eine Platinröhre angewandt, so bleibt eine ziemliche Menge des geschmolzenen Fluorürs in dem Apparate. Das Platinfluorür bildet eine dunkelrote, geschmolzene M. oder kleine gelbliche Krystalle, es ist eine aufserordentlich hygroskopische Substanz. Bringt man es mit etwas W. zusammen, so bildet sich zunächst eine rötliche Lsg., alsbald findet aber Erwärmung und Bildung von Platinoxydhydrat und von HF statt. Diese Zers. mit W., die namentlich in der Wärme rasch stattfindet, erklärt, warum es unmöglich war, das Platinfluorür auf wss. Wege darzustellen. Unter Einw. von Hellrotglut zers. sich das Fluorür in Fluor und in Platin, wie man daraus erkennen kann, dafs Silicium in dem sich entwickelnden Gase unter Feuererscheinung verschwindet. Das zurückbleibende Platin ist krystallisiert. Die Formel des Platinchlorürs ist $PtF_2$. Gold giebt unter denselben Umständen ebenfalls ein dunkelgefärbtes, sehr hygroskopisches und durch Temperaturerhöhung in Fluor und Metall zersetzbares Fluorid. (Cr. **109**. 807—9. [25/11.*] 89.) SACHSSE.

**Bohuslav Brauner**, *Über die Okklusion von Sauerstoff im Silber.* Mit Bezug auf die fundamentalen Unterss. von STAS hatte DUMAS (1878) die Bemerkung gemacht, dafs das bisher für chemisch rein gehaltene Silber nicht unwesentliche Mengen von Sauerstoff enthalte. Vf. hat wegen der Wichtigkeit des Gegenstandes die Unters. hierüber aufgenommen. Das Ergebnis des Vers. war folgendes: Die Gasmenge, welche man erhält, wenn man 153,2133 g reines Silber 6 Stunden lang im Vakuum auf Rotglut erhitzt, beträgt 0,844 ccm und besteht aus 0,312 ccm Luft und 0,532 ccm O. Dem Gewichte nach beträgt die O-Menge 0,0007609 g, was auf 100 g Metall 0,0004996 O ausmacht. Diese geringe O-Menge läfst sich selbstverständlich durch den Gewichtsverlust nicht ermitteln. Wohl aber scheinen unter diesen Ver-

hältnissen sich geringe Mengen von Ag zu verflüchtigen, und außerdem muß beachtet werden, daß Quecksilberdämpfe der SPRENGEL'schen Pumpe beim Abkühlen des Ag von diesem verdichtet werden. Vf. ist übrigens überzeugt, daß das nach der Vorschrift von STAS durch Schmelzen im Kalktiegel mittels der Knallgasflamme gereinigte Ag absolut keinen O abgiebt beim Erhitzen im Vakuum. Die geringe Menge, die er gefunden, rührte wahrscheinlich von einer Verunreinigung her. Jedenfalls aber ist die Zuverlässigkeit der STAS'schen Zahlen durch diese Arbeit voll bestätigt worden. (Bull. de l'Academie royale de Belgique [3.] **28**. 81.; NRd. **4**. 588 bis 89. 16/11. 89.) SACHSSE.

**J. S. Stas**, *Über das Silber*. Vf. hat auf den Wunsch von DUMAS seit 1878 alle seine Unterss. über das Silber wiederholt und giebt im Anschluß an die Mitteilungen von BRAUNER (s. o.) seine Resultate. Zunächst ist die Bemerkung interessant, daß das Ag bei dunkler Rotglut im Vakuum flüchtig ist (pro Kilogramm Metall im Durchschnitte 40 mg), während es bei derselben Temperatur unter Atmosphärendruck fix ist. Hingegen ist es im Vakuum bei der Temperatur von 440—450° nicht flüchtig. Das reine Ag wurde in verschiedenen Zuständen (als Körner, Gußstücke, Stäbe etc.) verschiedenen Behandlungsmethoden unterworfen, und die Mengen von Gas, welche gewonnen wurden, wenn das Metall 8 Stunden lang im Vakuum einer Temperatur zwischen beginnender und dunkler Rotglut ausgesetzt wurde, bestimmt. War das Metall einfach nur gegossen, so gab es 0,02793 g Gas pro Kilogramm, nachdem es bei dunkler Rotglut mit H behandelt worden, gab es im Mittel 0,00043 g Gas pro Kilogramm, und endlich, nachdem es bei dunkler Rotglut hintereinander der Wirkung von H und von Luft ausgesetzt war, erhielt man von 1000 g Ag im Durchschnitte 0,0111 g Gas. Die Schwankungen in den Zahlenwerten sind beträchtlich. Ihre Erklärung liegt in der Unmöglichkeit, beim Schmelzen und Gießen des Metalls gleiche Temperaturbedingungen herzustellen und zu unterhalten. Vf. konnte sich in vielen Fällen überzeugen, daß in einem Probeguß manche Teile absolut frei von Blasen sind, während andere Teile solche merklich enthalten. Die Übereinstimmung aber, welche die Resultate bei Ag, das mit H, und bei solchem, das im Vakuum behandelt worden, zeigen, führen Vf. zu folgenden Sätzen: Das Ag, welches dem Vf. zur Atomgewichtsbestimmung gedient hat, enthält Gase. Der Gasgehalt stieg auf $^1/_{25000}$ des Metallgewichtes, und diese Menge kann keinen Einfluß ausüben auf die Schlüsse, die Vf. aus seinen Arbeiten gezogen hat, weil der hieraus sich ergebende Fehler absolut zusammenfällt mit dem bei derartigen Verss. unvermeidlichen Fehler. Um die im Ag enthaltenen Gase auszutreiben, ist es nicht nötig, wie DUMAS vorgeschlagen, das Metall bei dunkler Rotglut dem Vakuum auszusetzen, es genügt, dasselbe passend mit H zu behandeln, um das gewünschte Resultat zu erreichen. Endlich kann man, wenn nötig, in Ggw. von Luft das vorher mit H behandelte Ag rotglühend machen, ohne daß es Gase in merklichem Maße absorbiert. Vf. sagt zum Schlusse, daß er absolut nichts an den Schlüssen zu ändern habe, welche er aus seinen Unterss. über die Atomgewichte abgeleitet habe. (Bull. de l'Academie royale de Belgique [3.] **18**. 23.; NRd. **4**. 589—90. 16/11. 89.) SACHSSE.

**Carey Lea**, *Geschwärztes Silberchlorid*. Vor einiger Zeit (**87**. 1365) hat Vf. zu beweisen versucht, daß am Lichte dunkel gewordene Silberchloridsalze Verbb. des Silberchlorids mit basischen Salzen seien. Verfasser hat diese Salze mit dem Namen *Photosalze* bezeichnet. Dagegen hat HODGKINSON (**87**. 1370) dieselben Salze für O-haltig und für Oxysalze erklärt. Der Beweis für die eine oder andere Auffassung läßt sich kaum durch Analyse führen, denn da selbst nach längster Exposition nur wenig AgCl in die fragliche Verbindung umgewandelt wird, da ferner in dem vermuteten Oxysalz, z. B. $Ag_4OCl_2$, nur wenig O enthalten ist, so handelt es sich dabei um den Nachweis von etwa 0,15% O, wenn man annimmt, daß unter günstigen

Verhältnissen etwa 5% des dem Lichte exponierten AgCl in die dunkle Verb. übergeführt wird. Ein Nachweis einer so geringen O-Menge, der noch dazu indirekt, d. h. aus der Differenz zu führen wäre, ist mit Sicherheit nicht möglich, und so hat Vf. einen anderen Weg eingeschlagen, den man Beweis durch Ausschluſs nennen kann. Raffiniertes Petroleum ist vollständig frei von Feuchtigkeit und Sauerstoff. Vf. bereitete nun in der Dunkelheit Silberchlorid, schm. dasselbe und goſs es dann direkt in das Petroleum, wodurch es von aller Berührung mit Sauerstoff ausgeschlossen war. Trotzdem wurde dasselbe am Sonnenlichte ebenso schwarz wie gewöhnlich. Der umgekehrte Weg zu dem eben eingeschlagenen, der Bildung eines Photosalzes durch Reduktion eines normalen Chlorids, würde sein die Bildung eines Photosalzes durch Chlorierung von metallischem Ag bei Ausschluſs von O. Aus praktischen Gründen sah Vf. indes hierbei vom Chlor ab und wandte statt desselben Jod an. Zu reinem unter Petroleum befindlichen Ag wurde etwas Jod gesetzt, welches langsam von dem Ag aufgenommen wurde und mit demselben eine dunkle Verb. bildete. Diese Rk. ergänzt die erste und zeigt, daſs das Photosalz kein Oxysalz ist, sondern die Verb. eines normalen Salzes mit einem basischen, wie Vf. früher behauptet.

Vf. macht dann auf zwei bekannte Erscheinungen aufmerksam, die sich mit Hilfe seiner Auffassung erklären lassen. Setzt man AgCl dem Lichte aus, so findet anfänglich eine kleine Pause statt, während welcher nur wenig Einw. stattfindet, nachher beginnt eine schnelle Schwärzung. Die Erklärung soll nun nach dem Vf. darin bestehen, daſs hellgelbes oder violettes Photochlorid empfindlicher gegen Licht ist als weiſses Chlorid. Die erste Wirkung des Lichtes besteht nun in der Bildung des hellen Photochlorids, welches sich langsam bildet, einmal gebildet, sich nun aber rasch weiter verändert. Setzt man zweitens feuchtes AgCl dem Lichte aus, so geht die Veränderung bis zu einem gewissen Punkte und hört dann auf, obwohl selbst unter günstigen Umständen vielleicht nur $^1/_{20}$ des ganzen Chlorids verändert wird. Wenn, sagt Vf. über diesen Punkt, das Licht auf feuchtes AgCl wirkt, so entstehen saure Prodd., deren Natur noch nicht ganz bekannt ist. Dieselben würden sofort freies Silbersubchlorid zers., wenn nicht dieses durch das normale Chlorid geschützt wäre, solange es nur in kleiner Menge und mit diesem verbunden auftritt. Es tritt also ein Gleichgewichtszustand ein, oder die Rk. kommt zum Stillstande. Sil. [3.] **38**. 356—61. November 89.) SACHSSE.

**Raoult Varet**, *Doppelzersetzungen zwischen den Haloidsalzen des Quecksilbers und Zinks.* I. *Einwirkung von Quecksilbercyanid auf Zinkbromid.* In eine gesättigte sd. Lsg. des Cyanids läſst man tropfenweise eine Lsg. von Zinkbromid fallen. Es entsteht ein Nd. von Zinkcyanid, der sich nicht vollkommen wieder auflöst, man filtriert und läſst erkalten. Aus dem Filtrate scheiden sich beim Erkalten Krystalle von $HgCy.ZnCy.HgBr + 8HO$ aus, ll. in W. Das Salz verliert bei 100° und in der trockenen Luftleere sein Wasser. Beim Erhitzen schm. es zunächst im Krystallwasser und zers. sich dann unter Entw. von Hg und CN. Mit $NH_3$ behandelt, nimmt es dasselbe auf und verwandelt sich unter Verlust von W. in $HgCy.ZnCy.HgBr + NH_3$. Diese Verb. ist durch W. zersetzbar und verliert an der Luft $NH_3$. II. *Einwirkung von Zinkcyanid auf Quecksilberbromid.* Man erhält genau dasselbe Salz wie oben. (Cr. **109**. 809—12. [25/11.* 89.].) SACHSSE.

**Henri Moissan**, *Einwirkung des Chlors auf Quecksilberfluorid.* DE LAURENCEL beabsichtigte, aus $HgFl_2$ und Chlor in einem Apparate aus Fluorcalcium das Fluor zu gewinnen, starb aber während dieser Unterss., weshalb Vf. die Verss. in dem nämlichen Apparate aufnahm. LAURENCEL wählte an Ort u. Stelle in den Pyrenäen das Material für den App. in groſser Reinheit aus: ein Parallelepipedon von Flufsspat ist in seiner Axe in Form eines offenen Cylinders durchbohrt, welcher in seiner Mitte

einen Rost von Fluorid trägt. Zwei gleiche Cylinder, welche in den ersten mit sanfter Reibung gerade hineinpassen u. aufsen verkittet werden, gestatten den Gasen den Ein- u. Austritt durch eine kleine Öffnung. Schliefslich führt ein Tubus aus Fluorcalcium die Gase in einen farblosen Block von Fluorid, wo die Farbe des Gases beobachtet werden kann. Die Hauptschwierigkeit liegt in der Darst. eines wasserfreien $HgFl_2$. Rotes HgO wurde nach FREMY's Vorschrift mit einer wss. Lsg. von Flufssäure behandelt und die ausgeschiedenen Krystalle behufs Entfernung des W. in einer Platinretorte mit Flufssäuregas, welches W. anziehende Kraft besitzt, auf 130° erhitzt. Das so erhaltene Prod. enthielt 82,12% Hg, während die Theorie für das reine Salz 84,03% verlangt. Das Salz wurde im beschriebenen und mit trockenem Chlor gefüllten Apparate auf 350° C. erhitzt. Jedoch konnte eine „merkbare Menge" von Fluor auf diese Weise nicht freigemacht werden, trotzdem sich etwas $HgCl_2$ gebildet hatte, was Vf. aber der Ggw. von W. zuschreibt. In dem Apparate blieb eine rötlichgelbe, amorphe M. zurück, die in den oberen Teilen $HgCl_2$ und $HgFl_2$ enthielt, in den unteren Teilen dagegen fanden sich nur Spuren von Chlor vor. Mithin bezeichnet Vf. diese Darstellung des Fluors als mifsglückt. (JPCh. [5.] **20**. 433—35. 15/11. 89.) PROSKAUER.

**A. P. Laurie**, *Die Legierungen von Blei, Zinn, Zink und Kadmium.* In Fortführung seiner früheren Unterss. (**88**. 30. 363) hat Vf. das elektromotorische Verhalten verschiedener Legierungen von Blei, Zinn, Zink und Kadmium gegen die reinen Metalle geprüft und gefunden, dafs diese Stoffe keine Verbb. miteinander eingehen. (LChS. [7/11 *]; ChN. **60**. 268. 29/11. 89.) BODLÄNDER.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

**P. Lindner**, *Die Entwickelung und praktische Bedeutung der Hefeforschung.* Vf. giebt eine Darst. der historischen Entwickelung der Kenntnisse über die Gärungsorganismen von BASILIUS VALENTINUS (um 1400) an bis auf unsere Zeit, in welcher die für die Praxis der Gärungsindustrie so wichtigen Aufschlüsse über die Gärungsorganismen von HANSEN gemacht wurden und eine neue Ära für jene eingeleitet worden war. Dieser begann seine Studien in der Brauerei besonders damit, dafs er sich einen möglichsten Überblick über die verschiedenen Arten von Bakterien, Hefen und Schimmelpilzen, die in Bier und Bierwürze lebens- und entwickelungsfähig sind, verschaffte; dazu gehörten von Luftkeimen: Aspergillus glaucus und fumigatus, Penicillium glaucum und cladisporioides, Mucor racemosus und stolonifer, Botrytis cinerea, Cladosporium herbarum, Dematium pullulans, Oidium lactis, Dendrodochium, Monilia, Arthrobotrys, saccharomycesähnliche Zellen, Sacch. cerevisiae, S. apiculatus, S. ellipsoideus, S. Pastorianus, S. Mycoderma, Bac. subtil., B. ruber, Bact. Kochii, B. pyriforme, B. Carlsbergense, Mycoderma aceti und Mikrobakterien. Diese Befunde beweisen zur Genüge die Gefahr, welcher die Bierwürze auf dem Kühlschiffe ausgesetzt ist. Auch in den Brauereibetriebsräumen war die Luft mit Organismenkeimen beladen, besonders da, wo Getreide- und Mahlstaub aufgewirbelt wurde. Bedeutender sind seine Arbeiten über die Reinkultur der Hefen und über die morphologischen u. physiologischen Charaktere der Hefenarten. Nachdem durch die Methoden eine Trennung der einzelnen Hefearten möglich geworden war, übertrug HANSEN seine Ergebnisse auf die Gärungsindustrie, indem er die Wirkung der einzelnen Hefen auf die Gärung erforschte. Die Hefen charakterisieren sich nicht nur durch ihre Stoffwechselprodd., sondern auch durch ihre Sporenbildung, welche HANSEN, J. DE SEYNES und REES studierten. Auch bezüglich der Widerstandsfähigkeit gegen höhere Temperaturen zeigen die verschiedenen Arten Abweichungen, ferner auch bezüglich der Temperaturgrenzen für Sprofsfähigkeit. Zum

Konservieren von Hefeproben benutzte HANSEN zwei Verfahren: 1. das Einlegen von Hefe in dünner Schicht zwischen einer doppelten Lage Fliefspapier, oder 2. das Aufbewahren in einer Saccharoselsg. oder in Bierwürze, zu der 10 Vol. % A. und Kaliumditartrat hinzugefügt sind. Die Hefen hielten sich 5 Monate. DUCLAUX prüfte Hefekulturen, welche PASTEUR 1873 u. 74 angestellt hatte; das Nährmedium war eine 10%ige Zuckerlsg. mit 1—2‰ Weinsäure. Die erneute Aussaat dieser 15 bis 17 Jahre alten Hefeproben in neutrale oder sehr schwachsaure Würze bei 25° C. ergab unter 26 Fällen sechsmal Tötung, somit in 23%. Die Ursache lag einmal im Eindringen von Penicill. glauc., zweimal in übergrofser Gesamtsäure (3,36—4,50 g i. l.) und dreimal in übermäfsiger A.-Ansammlung (46—56 ccm i. l.). Die durch die Unterss. HANSEN's aufgeschlossene Kenntnis der Hefearten führte zu der Frage, wie sich die verschiedenen Arten zu einander bez. ihrer chemischen Arbeit in gärungsfähigen Nährlsgg. verhalten. Hierbei ist die Arbeit von BORGMANN (**87**. 174) u. von AMTHOR (**87**. 1551) zu erwähnen. Vf. führt alsdann die nach praktischen Gesichtspunkten vorgenommene Gruppierung der von HANSEN u. JÖRGENSEN aufgefundenen verschiedenen Arten unter- u. obergäriger Bierhefen an, welche das Buch JÖRGENSEN's: („Die Mikroorganismen der Gärungsindustrie", vornimmt. Ähnliche Unterss. fanden dann auch über Weinhefe statt, z. B. von MARX, ROMMIER, MARTINAUD (**88**. 1535. **89**. I. 47.) Eine umfangreiche Arbeit von HANSEN (Unterss. über die Morphologie und Physiologie der Alkoholgärungspilze), welche 1888 erschien, brachte weitere Aufschlüsse. Der Hauptsache nach handelt es sich hier um das Verhalten verschiedener Hefen zu den wichtigsten Zuckerarten, wie Maltose, Saccharose, Dextrose und Laktose. Vf. stellt die Ergebnisse in einer Tabelle zusammen. Die Hefenarten waren: S. cerevis., Pastor. I. II. III., S. ellipsoid. I. II., S. Marxianus (auf den Trauben entdeckt von MARX), S. exiguus, S. membranefaciens, Mycoderma cerevisiae, Mucor erectus, spinosus, Mucedo, racemosus, Oidium Lactis. Die echten (sporenbildenden) Saccharomyceten zerfallen in zwei Gruppen, je nachdem sie Invertin bilden u. A.-Gärung verursachen oder nicht. Aus der ersteren Gruppe vermögen die einen Maltose zu vergären, die anderen (S. Marxianus, exiguus) nicht. Nur die Monilia vergärt Maltose; diese vergärt Saccharose ohne vorherige Inversion. Die Mucorarten zerfallen auch in zwei Gruppen: einige besitzen Invertin, die meisten nicht. Die Arten, welche überhaupt eine deutliche A.-Gärung hervorrufen, vergären auch Maltose. Vielleicht läfst sich dieses verschiedene Verhalten gegenüber den Zuckerarten auch für die analytische Chemie nutzbar machen. Sämtliche genannten Organismen verhalten sich gegen Laktose indifferent. — Von DUCLAUX und ADAMETZ wurden zwei Arten von Sprofspilzen aufgefunden, welche in Milch Gärung hervorzurufen vermögen, welche aber keine Sporenbildung besitzen (**89**. I. 259); ebenso hat BAYERINK (**89**. II. 461) zwei Hefenarten gefunden, S. Kefir u. Tyricola, welche in Milch Gärungen bewirken. (ZSp. **12**. 320—21. 336—37. 343—45. Berlin. Vereins-Labor. f. Spirit. Ind.) PROSKAUER.

**E. Durin**, *Einfluſs der Lüftung auf die Gärung.* Obgleich es absolut sicher ist, dafs die $CO_2$ keinen schädlichen Einfluſs auf die Hefe ausübt, so läfst sich doch nicht leugnen, dafs die Abwesenheit der Luft unter Umständen schwere Störungen in der Gärung hervorgerufen hat, u. dafs diese Störungen nach Durchleitung von Luft verschwunden sind. Luftabschluſs, verbunden mit dem Einfluſs besonderer Umstände, hat bei den Verss. die Lebenskraft des Fermentes zu schwächen vermocht, u. die Bildung von der Hefe schädlichen Prodd. ($NO_2$ etc.) war die Folge der reduzierenden Wirkung der Gärung. Die Reduktionswirkung kann die Ursache oder eine der Ursachen von der Ggw. der Aldehyde u. der höheren Alkohole in allen industriellen Gärungen sein. Luftzufuhr vermag diese Reduktion vorteilhaft zu verändern. Es ist eben so möglich (wie aus den Verss. mit Getreidemaischen hervorgeht), dafs die durch eine bestimmte Luftzufuhr erregte Gärkraft der Hefe mehr oder weniger ver-

änderte Zuckerarten vergärt. Der Verlust an A., welcher durch eine passend geregelte Luftzufuhr hervorgebracht wird, beträgt nur den zehnten Teil von dem, welchen die natürliche Entwickelung der $CO_2$ mit sich bringt. Es muſs auch ein weiterer gewisser A.-Verlust in Betracht gezogen werden, welcher während der Vorgänge bei der Gärung eintritt. (Journ. Destill. franç. **6**. 430; ZSp. **12**. 321.) PROSKAUER.

**R. Pfeiffer** und **Nocht**, *Über das Verhalten der Choleravibrionen im Taubenkörper.* GAMALEIA gab an, nach dem Prinzip PASTEUR's durch chemische Mittel dazu gelangt zu sein, einmal dem Kommabacillus eine erhöhte Giftigkeit zu verleihen, andererseits durch geeignete Präventivimpfungen für eine Tierspezies Immunität zu erzielen. GAMALEIA experimentierte vornehmlich mit Tauben. Vff. haben die Versuche nachgeprüft und gefunden, daſs man mit direkter Übertragung des Darminhaltes von Cholerameerschweinchen auf Tauben kein brauchbares Resultat erhält, und daſs ferner die Cholerabacillen im zirkulierenden Taubenblut rasch zu Grunde gehen. Tauben sind erst durch relativ groſse Einsaat von Cholerabacillen mit einiger Sicherheit zu töten. Von einer steigenden Virulenz der Cholera bei mehrmaliger Passage durch den Taubenkörper haben sich Vff. nicht zu überzeugen vermocht. Die Vff. sind daher im wesentlichen zu negativen Resultaten gelangt. (ZH. **7**. 259—68. Berlin. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

## Medizinische Chemie.

**Ed. Ritsert**, *Chemische Konstitution und physiologische Wirkung.* Auf dem zu Paris abgehaltenen therapeutisch-pharmakologischen Kongreſs haben DUJARDIN-BEUMETZ und BARDET die Thesen aufgestellt, daſs *antiseptische* Wirkungen hauptsächlich die aromatischen Hydroxylverbb., wie Phenol und Naphtol, haben, *antipyretische* die Amidoderivate, wie Acetanilid, Kairin u. Thallin, *schmerzstillende* solche Verbb., in denen an einem Amidokörper ein Wasserstoff durch ein Fettradikal, insbesondere durch die Methylgruppe ersetzt ist, wie beim Antipyrin, Dimethyloxychinizin, Methylacetanilid, Acetphenetidin. Gegen diese Behauptungen hat J. VILLE (Gazette hebd. des sc. méd. **89**. Juli) vom rein chemischen Standpunkt die Einwände erhoben, daſs unter Amidoderivaten gar nicht zusammengehörige Substanzen zusammengefaſst seien, indem das Acetanilid den Stickstoff in der Seitenkette enthält, Thallin und Kairin aber als Chinolinabkömmlinge im Kern. Eben so falsch ist es, Antipyrin, Exalgin uud Acetphenetidin neben einander zu stellen, da die beiden letzteren sich vom Anilin ableiten, während das Antipyrin ein Pyrazolabkömmling ist. (PZtg. **39**. 690—91.) BODLÄNDER.

**Robinson**, *Über die physiologische und therapeutische Wirkung des persischen Tabakes (Tumbéki).* Aus den Verss. des Vf.'s bei Rauchern, bei gesunden Menschen u. an Hunden, so wie bei Kranken ergaben sich die Schlüsse, daſs Tumbéki, nach Art der Perser aus dem Nargileh geraucht, niemals chronische Nikotinvergiftung hervorruft. Die schädlichen Wirkungen zeigen sich als Lungenemphyseme, Luftröhrenentzündungen und Herzhypertrophie. Die physiologischen Wirkungen von Tumbéki äuſsern sich vornehmlich auf den Nervus vagus, und muſs die Drogue rücksichtlich ihrer therapeutischen Wirkung in die Klasse der darmkrampferzeugenden Gifte eingereiht werden, und zwar in die gleiche Gruppe wie die Calabarsamen, die Tollkirsche etc. Aus den Analysen von E. J. EASTES u. W. H. INCE enthält der Tumbéki von Ispahan 5,49%, von Hidjaz 2,04%, von Kechan 2,90% und von Schiras 5,83% Nikotin, während Nicotiana rustica in der Regel nur 1,5—2,6% Nikotin enthält. (NRm. PP. **12**. 795—96. 3/11. 89.) PROSKAUER.

**A. B. Griffiths**, *Chemische Behandlung von Kryptogamenkrankheiten.* Nachdem

Joulie (89. II. 775) auf das Eisensulfat als Specificum gegen Anthracnose u. andere Krankheiten des Weinstockes hingewiesen, sieht sich Vf., als erster, welcher die Anwendung von Eisensulfat als Düngemittel und als Schutzmittel empfohlen hat, veranlafst, einige seiner Resultate mitzuteilen. Eine wss. Lsg., welche 0,1 g Sulfat in 100 g W. enthält, hat die Fähigkeit, Peronospora infestans zu vernichten. Die mkr. Unters. hat gezeigt, dafs die Zellwandungen des Pilzes durch das Mittel aufgelöst werden, ohne dafs die Zellen der höheren Pflanze dabei den geringsten Schaden leiden. Es deutet dies auf gewisse Verschiedenheiten der beiden Cellulosearten. Auch die Sporen von Puccinia graminis wurden durch Eisensulfat zerstört, eben so wie Claviceps purpurea und eine ganze Reihe andere Pilze, welche Vf. einzeln aufzählt. Auch Moose lassen sich auf Rasenplätzen durch Eisensulfat vernichten, offenbar weil jene mit der gröfseren Menge von W., welche sie aus dem Boden aufnehmen, auch eine schädliche Menge des Sulfats absorbieren, vor welcher die anderen Pflanzen wegen ihrer geringeren Wasseraufnahme bewahrt bleiben. (BPar. [3.] **2**. 667—70. 20/11. 89.)

Sachsse.

**Th. Weyl**, *Die Teerfarben mit besonderer Berücksichtigung auf Schädlichkeit und Gesetzgebung.* Den hygienisch- und forensisch-chem. Unterss., welche Vf. angestellt hat und in der vorliegenden Arbeit veröffentlicht, wird ein allgemeiner Teil vorausgeschickt, welcher sich über die giftigen Teerfarben ausspricht und die Gesetze gegen die Anwendung giftiger Farben überhaupt zusammenstellt. — Bei den Verss. wurde sowohl die stomachale Darreichung, als Injektion ins Blut (subkutane und dermale Applikation) angewandt.

Zuerst behandelt Vf. die *Nitrosofarbstoffe*, das *Dinitrosoresorcin* und *Naphtolgrün B.* Das erstere ist vom Magen aus auch in grofsen Dosen für Hunde unschädlich, während bei subkutaner Darreichung schon 0,19 g pro Kilogramm Tier innerhalb 24 Stunden tödlich wirkten. Auch das Naphtolgrün B. (Eisennatronsalz der Nitrosonaphtolsulfosäure, $C_{20}H_{10}N_2O_{10}FeNa_2S_2$) ist vom Magen aus ungiftig, dagegen wurden bei subkutaner Darreichung in zwei von drei Verss. Abszesse und septisches Fieber beobachtet. — Von den *Nitrofarbstoffen* (Kap. II) wurden die *Pikrinsäure*, das *Safransurrogat* (Na- oder $NH_4$-Salz des *Dinitrokresols*), das *Martiusgelb* (Naphtolgelb, Dinitro-$\alpha$-naphtol), *Naphtolgelb-S* (Na- oder $NH_4$-Salz der Dinitro-$\alpha$-naphtolsulfosäure), das *Brillantgelb* (Schöllkopf), welches wahrscheinlich eine dem Naphtolgelb-S isomere Monosulfosäure ist und durch Nitrieren einer Naphtoldisulfosäure erhalten wird, und das *Aurantia* (Na- oder $NH_4$-Verb. des Hexanitrodiphenylamins) auf ihre Giftigkeit geprüft. Nur die sulfurierten Nitrofarbstoffe, Naphtolgelb und Brillantgelb, sind ungiftig und zum Färben von Nahrungs- und Genufsmitteln benutzbar. Giftig sind Pikrinsäure, Dinitrokresol (Safransurrogat) und Martiusgelb, verdächtig Aurantia.

Es folgen dann die *Azofarbstoffe*, über die zunächst eine Zusammenstellung ihrer Darst., Konstitution und Eigenschaften gegeben wird. Von den *Monoazofarbstoffen* wurde folgendes festgestellt: 1. Das *Bismarckbraun* (Phenylenbraun) bewirkt vom Magen aus bei Hunden bereits in einer Dosis von 0,35 per Kilogramm Erbrechen und Albuminurie. Weitere Störungen traten auch bei grofsen Dosen nicht ein, kleine Dosen (0,045 g pro Kilogramm) zeigten sich auch bei häufiger Applikation durchaus unschädlich. Vom Unterhautzellgewebe aus waren Dosen von 0,016 g unschädlich, dagegen führten dieselben Dosen von der Bauchhöhle aus leichtere Störungen herbei. Der Harn enthielt erst bei gröfseren Dosen unverändertes Bismarckbraun. — *Sudan I* (Anilinazo-$\beta$-naphtol) erwies sich in den verfütterten Dosen als nicht völlig unschädlich, da es Albuminurie hervorzubringen scheint. — Das als *Metanitraxotin* bezeichnete Prod. der Einw. von diazotiertem m-Nitranilin und $\beta$-Naphtol, $C_{16}H_{13}N_3O_3$, welches wahrscheinlich m-Nitranilinazo-p-naphtol ist, ebenso das *Paranitraxotin*, aus diazotiertem p-Nitranilin und Paarung mit $\beta$-Naphtolmono-

sulfosäure (SCHÄFFER) hergestellt, von der Zus. $C_{16}H_9N_3O_6SNa$, können als ungiftig bezeichnet werden. — *Orange II* ($\beta$-Naphtolorange, Tropäolin 000), aus p-Diazobenzolsulfosäure und $\beta$-Naphtol dargestellt, $C_{16}H_{11}N_2O_4Na$, ist vom Magen aus schon in kleiner Dosis giftig, auch vom subkutanen Gewebe aus scheint dieser Farbstoff Giftwirkung zu entfalten, dagegen kann das *Ponceau* 4 G B., $C_{16}H_{11}N_2O_4SNa$, aus Diazobenzolchlorid und SCHÄFFER'schem Salz dargestellt, als ungiftig gelten; dasselbe kann vom *Orseilleersatz*, $C_{16}H_{11}N_4O_6SNa$, (Naphtionrot, aus diazotiertem p-Nitranilin und Paarung mit Naphtionsäure gewonnen) gesagt werden; das *Chrysoidin* bewirkte eine geringe Albuminurie und eine bemerkenswerte Abnahme des Körpergewichtes. nach grofsen in den Magen gebrachten Dosen geht ein Teil des Farbstoffes in den Harn über. *Diphenylaminorange* (Säuregelb D., Tropäolin 00, aus diazotierter Sulfanilsäure und Paarung mit Diphenylamin bereitet, als Natronsalz des Sulfanilsäureazodiphenylamins zu betrachten) ruft Albuminurie hervor; weitere Störungen traten nicht auf. Das *Metanilgelb* (Orangegelb MN, Na-Salz des m-Amidobenzolmonosulfosäureazodiphenylamins, $C_{18}H_{14}N_3O_3SNa$) mufs vom Magen aus als giftig gelten; die letale Dosis beträgt 0,53 g pro Kilogramm. Das *Azarin S*, durch Einw. von Ammoniumdisulfit auf den Azofarbstoff, aus Amidodichlorphenol und $\beta$-Naphtol gewonnen, $C_6H_2Cl_2(OH)NH—N(NH_4.SO_3.C_{10}H_6.\beta OH)$, erwies sich nicht als schädlich vom Magen aus. Im Peritonealraum hatte der Farbstoff, dieselbe Spaltung erlitten, welche bei der Fixierung des Azarins auf der Faser zu stande kommt, nämlich in l. schwefligsaures Salz und Dichloramidophenolazo-$\beta$-naphtol; letzteres fixiert sich auf der Faser.

Von *Disazofarbstoffen* wurden untersucht: 1. das *Echtbraun G.*, $C_{22}H_{14}N_4O_7S_2Na_2$, Natronsalz des Sulfanilsäure-diazo-$\alpha$-naphtols; dasselbe ruft bei dauernder stomachaler Darreichung schon in kleiner Dosis, bei seltener Darreichung in gröfserer Dosis Diarrhöe hervor. Der Appetit verliert sich, das Körpergewicht nimmt ab. Mehrfache Dosen von 0,1 g, welche subkutan injiziert wurden, beeinträchtigten die Gesundheit des Versuchstieres nicht. *Wollschwarz*, $C_{29}H_{21}N_5O_6S_2Na$, oder $C_6H_4{}^{SO_3Na}_{N—N—}C_6H_3{}^{SO_3Na}_{N=N—(\alpha)}C_{10}H_6{}^{(\beta)NH(4)}_{CH_3(1)}C_6H_4$, (Natronsalz des Amidoazobenzoldisulfosäureazo-p-toluyl-$\beta$-naphtylamins) ist bei stomachaler und subkutaner Darreichung ungiftig. 3. *Naphtolschwarz*, $C_{30}H_{16}N_4O_{12}S_4Na_4$, amidoazonaphtalindisulfosäureazo-$\beta$-naphtodisulfosaures Na, ist vom Magen aus unschädlich, vom Unterhautzellgewebe aus dagegen schädlich. 4. Als unschädlich gilt das *Congo* (die bei subkutaner Einführung beobachteten Störungen glaubt Vf. auf die Invasion von Fäulniserregern zurückführen zu müssen) und 5. das *Azoblau*, tolidindisazo-$\alpha$-dinaphtolmonosulfosaures Na, ebenso auch 6. das *Chrysamin R*, Natriumsalz der o-Tolidin-disazo-disalicylsäure.

In den Schlufsbemerkungen werden die Beziehungen der Konstitution zu der physiologischen Wirkung der Farbstoffe besprochen. (Berlin 1889. in 2 Lief. HIRSCHWALD.) PROSKAUER.

**W. Anrep**, *Über das Ptomain der Tollwut.* Mit Hilfe der BRIEGER'schen Methode hat Vf. einen alkaloïdähnlichen Körper aus dem Gehirn eines an rasender Tollwut verendeten Kaninchens abgesondert, dessen chemische Zus. leider nicht angegeben wird. Kleine Dosen des in einer Menge von 0,05 g erhaltenen Ptomaïns rufen bereits Gesundheitsstörungen hervor, Dosen von 0,3—0,5 mg den Tod unter Erscheinungen des Asphyxie. (Dnewnik, 3. Vers. russ. Ärzte. 1889. 131; CBk. 6. 119—20. Petersburg.) PROSKAUER.

**S. E. Henschen**, *Über sogenannte konträre Wirkung der Fiebermitttel.* Vf. berichtet über Fälle, wo nach dem Gebrauch verschiedener Antipyretica (Chinoline, Antipyrin, Antifebrin und Phenacetin) eine Steigerung der Temperatur beobachtet wurde. Dieselbe wird dadurch bewirkt, dafs die Antipyretica eine Kongestion nach

der Haut mit Erhöhung der Hauttemperatur hervorrufen, die in gewöhnlichen Fällen bald durch vermehrte Wärmeabgabe und Schweifsbildung ausgeglichen wird. In abnormen Fällen wird die Kongestion nach der Haut sehr stark, die Temperatur der Haut steigt daher höher, während dagegen die Wärmeabgabe und Schweifsbildung sehr langsam und unvollständig eintritt. Bei solchen Kongestionen existieren grofse individuelle Verschiedenheiten. (Upsala Läkareförens Handlingar. **24.** Hft. 4; FM. **7.** 453—54. Helsingfors.) PROSKAUER.

**J. Ross,** *Vergiftung durch Roburit.* Vf. berichtet über sechs Vergiftungsfälle, welche mit Roburit (Dinitrobenzol) beschäftigte Arbeiter betreffen. Einzelne Symptome erinnerten an die Vergiftungserscheinungen bei $CS_2$. (The Med. Chronicle **10.** 89—96; FM. **7.** 455—57.) PROSKAUER.

**S. Reynolds,** *Akute Vergiftung durch Nitrobenzol.* Ein Arbeiter, welcher mit der Verarbeitung eines Gemisches von $HNO_3$, Schwefelsäure, Phenol und Nitrobenzol beschäftigt war und die Dämpfe stets eingeatmet hatte, erkrankte schwer (absolute Bewufstlosigkeit, hochgradige Cyanose). Der Atem roch deutlich nach Anilinöl. Der Harn war rotbraun, frei von Eiweifs, Blut und Globulin. Dieser Patient genafs, während ein anderer Arbeiter, welcher dieselbe Beschäftigung hatte, starb. (The Med. Chronicle **10.** 140—45. FM. **7.**. 457.) PROSKAUER.

**Lister,** *Neuer antiseptischer Verband. Quecksilberzinkcyanidgaze.* Das Quecksilberzinkcyanid ist in W. fast unl., im Blutserum 1 : 3000 l. Das vom Vf. früher empfohlene Serumsublimat hat verschiedene Nachteile gezeigt. Auf das $HgCy_2$ von MARTINDALE aufmerksam gemacht, fand Vf., dafs dieses, im Verhältnisse von 1 : 10 000 Blutserum zugesetzt, letzteres vor der Entwickelung von Mikroorganismen einen Monat lang schützte, selbst wenn es mit septischen Stoffen absichtlich versetzt wurde. Dagegen ist die keimtötende Kraft nur eine verhältnismäfsig geringe (1 : 1000). Daher tränkt man die Gaze mit Quecksilberzinkcyanid u. Stärke, bewahrt sie trocken auf, näfst vor dem Gebrauche mit $HgCl_2$-Lsg. (1 : 4000) an u. verwendet sie feucht zum Verband. Die Stärke dient lediglich als Befestigungsmittel. Das Doppelsalz erhält man durch Fällung einer Lsg. von $HgCy_2$ und KCy mit $ZnSO_4$-Lsg., es wird mit dem halben Gewichte Stärke und wenig W. verrieben, so dafs eine Paste entsteht, hierauf $K_2SO_4$ hinzugefügt, getrocknet und gepulvert. Das Pulver wird bei der Imprägnierung der Gaze zu 3—5% in 1 : 4000 $HgCl_2$-Lsg. aufgerührt. (Chem. Drugg. 1889. 652; PCH. **30.** 715—16. 5/12. [4/11.*] 89. London. Med. Soc.) PROSKAUER.

**Kobert,** *Über Spermin.* Das infolge der Spermaeinspritzungen durch BROWN-SÉQUARD viel genannte Spermin ist zuerst von CHARCOT und ROBIN (1853) bei Leukämie in der Milz gesehen worden (CHARCOT-NEUMANN'sche Krystalle, LEYDEN's Asthmakrystalle). Die Krystalle sind im Sputum, Blutsperma, Knochenmark etc. aufgefunden worden und von SCHREINER 1878 als das Phosphat einer Base $C_2H_4N$, erkannt, welche nach LADENBURG und ABEL die Konstitution $\left.\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\}NH$ hat u. daher Äthylenimin ist. Die Base wandelt sich leicht in das polymere Diäthylenimin (Dispermin oder Piperazidin), $\begin{matrix}CH_2NHCH_2\\|\\CH_2NHCH_2\end{matrix}$, um; wahrscheinlich ist das SCHREINER'sche Salz das Dispermincalciumphosphat, $C_2H_4.N_2H_3.C_2H_4.H_2Ca(PO_4)_2$. PARKE, DAVIS & Co. in Detroit haben das Chlorhydrat des Spermins dargestellt, und empfiehlt KOBERT dafür das Rezept: Spermini hydrochlor. 0,1, Aq. dest. 8,0, Glycer. 2,0. S. tägl. 1—2 Spritzen subkutan. KOBERT erwähnt, dafs wir mit der Sperminbehandlung auf die Therapie der alten Völker zurückkommen, welche die Hoden vieler Tiere als Arznei gebrauchten. Das Spermin ist nach dem Vf. ungiftig; auf die Steigerung sexueller Triebe ist nicht geachtet worden. (FM; PCH. **30.** 736—37. 12/12. 89. Dorpat.) PROSKAUER.

**H. Amon**, *Ein Vergiftungsfall mit Thioresorcin.* Das Präparat war als Ersatz für Jodoform zum Verbande von Unterschenkelgeschwüren angewendet worden, worauf sich Intoxikationen zeigten, die auf das Thioresorcin als Ursache zurückzuführen waren. (MMW. 1889. Nr. 32; MDr. **9**. 317—18.) PROSKAUER.

## Patente.

**L. Hoppe** und **G. Hoppe**, Cöthen, *Füllungsmaterial für galvanische Elemente.* Das Füllungsmaterial wird aus Stoffen wie Chilisalpeter, Ammoniaksuperphosphat u. s. w. gewonnen, die, zu gleichen Teilen gemischt, in so viel W. aufgelöst werden, dafs die Lsg. 30° Bé. zeigt. Dann wird der Lsg. Schwefelsäure zugesetzt, bis sie 40—45° Bé. zeigt. In die so gewonnene Lauge wird nach erfolgter Abkühlung ein Stück Eisen so lange eingelegt, bis die Dichtigkeit der Lsg. weiter um 1—2° Bé. zugenommen hat. Das Elementengefäfs wird mit dieser Lsg. und der Kohlenbecher bis zur gleichen Höhe mit einer Lsg. aus Chlorkalium von 10—15° Bé. gefüllt, in welche der isoliert aufgehängte Zinkstab taucht. (Pbl. **10**. 756. DRP. 49208. 15/2. 89.)

**Chemische Fabrik Grünau, Landshoff u. Meyer**, Grünau bei Berlin, *Darstellung der Alkaliverbindungen der Phenole aus Alkalisulfiten oder -sulfaten mittels Ätzkalks.* Während Kalkhydrat sich mit Alkalisulfaten gar nicht, mit Alkalisulfiten nur unvollständig oder in sehr verdünnter Lsg. umsetzt, geschieht dies bei Gegenwart eines Phenols auch in konzentrierter Lsg. im Sinne folgender Gleichungen:

1. $Na_2SO_3 + Ca(C_6H_5O)_2 = CaSO_3 + 2(C_6H_5ONa)$;
2. $K_2SO_4 + Ca(C_7H_7O)_2 = CaSO_4 + 2(C_7H_7OK)$.

Neutrale Salze von Sulfosäuren oder Carbonsäuren der Phenole liefern unter gleichen Bedingungen basische Salze:

$$\left(2\,C_{10}H_6{<}\begin{matrix}SO_3H\\O\end{matrix}\right)Ca + Na_2SO_3 = CaSO_3 + 2\left(C_{10}H_6{<}\begin{matrix}SO_3Na\\ONa\end{matrix}\right),$$

$$\left(2C_6H_4{<}\begin{matrix}O\\CO_2H\end{matrix}\right)Ca + Na_2SO_4 = CaSO_4 + 2\left(C_6H_4{<}\begin{matrix}ONa\\CO_2Na\end{matrix}\right).$$

Diese Umsetzungen erfolgen am glattesten mit den Alkalimonosulfiten, etwas träger mit Natriumsulfat u. schwerer mit Kaliumsulfat, so dafs von letzteren beiden ein gewisser Überschufs zur vollständigen Umsetzung angewendet werden mufs. Andererseits haben viele Alkaliverbindungen der Phenole die Eigenschaft, namentlich in konzentrierter Lsg. noch bedeutende Mengen desselben Phenols zu lösen; handelt es sich daher nur um eine Herstellung alkalischer Lsgg. der Phenole, so kann man auch mit einer geringeren Menge Kalk auskommen, als den Gleichungen 1 u. 2 entspricht. Diese alkalischen Lsgg. der Phenole werden hergestellt entweder zu dem Zwecke, um die Phenole von nicht in Alkali löslichen Beimengungen zu befreien, wobei die Phenole dann durch Mineralsäuren wieder ausgefällt werden, oder man fällt dieselben mit Kohlensäure, um gleichzeitig Alkalicarbonat und daraus das bei der Herstellung der Phenole verwendete Ätznatron zu gewinnen.

Ebenso kann auch die Überführung von Alkalisulfiten und -sulfaten in -carbonate als selbständiger Prozefs ausgeführt werden, wobei das dazu verwendete Phenol, Kresol, $\alpha$- oder $\beta$-Naphtol immer wieder gewonnen wird. Die Lsgg. der Phenole sind aber auch direkt zur Darst. von Azofarbstoffen zu verwenden. Durch Eindampfen der Lsgg. lassen sich die Alkaliverbb. der Phenole in fester Form daraus gewinnen. Dioxybenzole, Trioxybenzole, Dioxynaphtaline und Dioxyanthrachinone lassen sich in ganz analoger Weise in ihre Alkaliverbb. überführen. Die Anwendung des Vakuums beeinflufst die beschriebenen Zerss. in günstiger Weise. (Pbl. **10**. 593. DRP. 48270. 13/9. 88.)

**E. Baumann**, Freiburg i. B., *Darstellung von Diäthylmercaptol und eines neuen Sulfons aus demselben.* Das durch Kondensation von Diäthylketon mit Äthylmercaptan in Gegenwart von Salzsäure erhaltene Diäthylmercaptol wird durch Oxydation mittels 5%iger Permanganatlösg. in das neue Sulfon Diäthylsulfondiäthylmethan übergeführt. Dasselbe soll wie das von BAUMANN, Ber. **19**. 2815, bereits beschriebene Disulfon, welches durch Oxydation des Methylmercaptols des Acetons erhalten wird,

zu pharmazeutischen Zwecken — als Schlafmittel — Verwendung finden. (Vgl. P. R. 49073. 692.) (Pbl. **10**. 820. DRP. 49366. 19/12. 88.)

**C. Roth**, Charlottenburg, *Herstellung, bezw. Abscheidung von Ammoniumnitrat, bezw. von Chloriden, Sulfaten oder Carbonaten der Alkalien.* Die Darst. des Ammoniumnitrats geschieht durch Umsetzen von Kalium- oder Natriumnitrat mit Ammoniumchlorid, -sulfat oder -carbonat; dieselbe wird durch Erwärmen und in Ggw. von Äthyl- oder Methylalkohol oder eines Gemisches beider, entweder bei gewöhnlichem Druck in Gefäfsen mit Rückflufskühler oder im Autoklaven bewirkt. In Lsg. befindet sich sodann das Ammoniumnitrat, während die Chloride, Sulfate oder Carbonate der fixen Alkalien ungelöst verbleiben und durch Filtration von der Ammoniumnitratlösung geschieden werden. Die Umsetzung kann auch ohne A. durch Erwärmen des trockenen Salzgemisches auf 140—160° bewirkt werden, worauf die Trennung der Reaktionsmasse mittels Äthyl- oder Methylalkohol oder mit einem Gemische beider geschieht. (Pbl. **10**. 649. DRP. 48705. 16/3. 89.)

**N. K. Morris**, Denver, V.St.A., *Apparate zur Darstellung von Bleiweifs.* Die Neuerung besteht darin, dafs in der das metallische Blei aufnehmenden Kammer mit Hilfe eines Gebläses durch Absaugen an der einen Seite und durch Hineinpressen an der gegenüberliegenden ein ständiger Umlauf des Essigsäuredampfes und der Kohlensäure bewirkt wird. Ein der verbrauchten Kohlensäure entsprechendes Quantum von diesem Gase wird mittels des Gebläses aus einem Gasometer entnommen und dem Apparat zugeführt. Durch die Cirkulation der Gase wird eine bedeutend schnellere Umwandlung des Bleies als bei früheren Verfahren bewirkt. (Pbl. **10**. 781. DRP. 49126. 18/9. 88.)

**L. Grabau**, Hannover. *Gewinnung von Aluminium* (vgl. **89**. I. 557.) Eine Lsg. von schwefelsaurer Thonerde wird warm mit gepulvertem Flufsspat behandelt. Hierdurch wird der gröfsere Teil (bis ca. $^2/_3$) des Aluminiumsulfats umgesetzt. Gips und unzersetzter Flufsspat bleiben als ungelöster Rückstand, während eine eigentümliche chemische Verbindung von schwefelsaurer Thonerde und Fluoraluminium, ein Fluorsulfat, in Lsg. geht. Der Prozefs kann nach folgender Gleichung verlaufen:

$$Al_2(SO_4)_3 + 2CaFl_2 = Al_2Fl_4SO_4 + 2CaSO_4.$$

Die Lösung wird eingedickt und mit so viel Fluoralkali, bez. Kryolith gemischt, dafs das Fluoralkali derselben der im Fluorsulfat enthaltenen Schwefelsäure äquivalent ist. Das Gemenge wird getrocknet und zwecks Bildung von Fluoraluminium geglüht, das Produkt ausgelaugt der Rückstand, technisches Fluoraluminium, getrocknet. Dieser Vorgang wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$3Al_2Fl_4SO_4 + Al_2Fl_6.6NaFl = 4Al_2Fl_6 + 3Na_2SO_4.$$

Dafs bei diesem Prozefs erhaltene Fluoraluminium wird erhitzt und mit etwa der Hälfte der zur theoretisch vollständigen Reduktion notwendigen Menge Natrium reduziert, wobei neben metallischem Aluminium eine aus Fluoraluminiumfluoralkali bestehende Schmelze, etwa entsprechend der Gleichung:

$$2Al_2Fl_6 + 6Na = 2Al + Al_2Fl_6.6NaFl$$

erzeugt wird. Der entstandene künstliche Kryolith wird, wie in der zweiten vorstehenden Gleichung angegeben, wieder verwendet, so dafs ein Ringprozefs entsteht, durch welchen es ermöglicht wird, ausgenommen bei der Inbetriebsetzung, nur in dem Verfahren selbst gewonnenen Kryolith und als Fluormaterial den billigen Flufsspat verwenden zu können. (Pbl. **10**. 602. DRP. 48535. 8/3. 89.)

**Ch. F. X. Noroy**, Paris, *Anwendung einer neuen Beizflüssigkeit zum Schwarzfärben.* Die Beize, welche anscheinend weinsaure Salze enthält, wird durch mäfsige Oxydation von Stärke mit Salpetersäure, Auflösen von Metalloxyden, z. B. von Aluminium, Kupfer, Eisen, Antimon und Zusatz von Alkalien bis zur stark alkal. Rk. dargestellt und soll beim Schwarzfärben mittels Blauholz, Gelbholz oder Curcuma u. dergl. in bekannter Weise benutzt werden. Nähere Aufklärung über die Natur der hier bei der Oxydation der Stärke entstehenden organischen Säure, welche vermutlich Weinsäure ist, wird vom Erfinder nicht gegeben. (Pbl. **10**. 615. DRP. 48595. 14/10. 88.)

Schlufs der Redaktion: den 24. Dezember 1889.

# Chemisches Central-Blatt.

1890 Band I. No. 3. 16. Januar.

## Anorganische Chemie.

**George Watson**, *Konstitution der basischen Salze, erläutert durch einen Vergleich gewisser Nitrate und Phosphate.* Vf. faſst die basischen Nitrate als Derivate der „Orthosalpetersäure", $H_4NO_5$, auf und glaubt, daſs man alle basischen Salze als abgeleitet von noch unbekannten Hydraten der Säuren betrachten müsse. (ChN. **60**. 233. Glasgow.) BODLÄNDER.

**G. Gore**, *Grad der Zersetzung des Chlorwassers durch das Licht.* Mit Hilfe der VOLTA'schen Wage (vergl. **88**. 1196) hat Vf. die Veränderungen untersucht, die Chlorwasser unter dem Einflusse des Sonnenlichtes erleidet. Es trat erst eine sehr schnelle Abnahme der Energie ein, von 1219 Millionen zu 2,9 Millionen, und dann wieder eine langsame Zunahme auf 9,3 Millionen. In der ersten Periode verschwand das Chlor unter Bild. von HCl, unterchloriger Säure und Chlorsäure. In der zweiten Periode, während welcher die VOLTA'sche Energie zunahm, zersetzten sich die unterchlorige und die Chlorsäure, die HCl nahm zu und es entstand Wasserstoffsuperoxyd, bis die Lsg. nur noch HCl und Wasserstoffsuperoxyd enthielt, und zwar auf 2 Mol. der ersteren eins des letzteren. Vf. weist darauf hin, daſs Chlorwasser in dem Stadium der Zers. wie am Ende der ersten Periode, oder vielleicht auch ein Gemisch aus $6HCl + HClO + HClO_3$, unter dem Einflusse des Sonnenlichtes Energie zu absorbieren vermag, ähnlich wie die grünen Teile der Pflanzen. (Royal Soc. [20/6.* 89.]; ChN. **60**. 271.) BODLÄNDER.

**Victor von Zotta**, *Über Zinksulfhydrat.* Nach einer Angabe von THOMSEN bildet sich bei Fällung einer Zinksulfatlsg. mit einer äquivalenten Menge Natriumsulfhydrat ein Nd. von Zinksulfhydrat. Vf. untersuchte den sehr leicht zersetzlichen Nd. und fand, daſs in ihm auf 1 Atom Zink 1,31 Atome Schwefel kommen, daſs er also wahrscheinlich die Formel $Zn_3S_4H_2$ habe. Diese Verb. ist nur beständig in einer mit $H_2S$ teilweise gesättigten Fl., zerfällt aber in reinem W. in $H_2S$ und ZnS. Versetzt man nach THOMSEN eine Zinksulfatlsg. mit dem doppelten Äquivalent einer Lsg. von Natriumsulfhydrat, so erhält man keinen Nd., sondern eine schwach opalisierende Fl. Vf. fand, daſs man auch auf Zusatz von weniger als zwei Äquivalenten Natriumsulfhydrat bei gröſserer Verdünnung keinen Nd. erhält, und daſs der nach Zusatz von 1 Äq. Natriumsulfhydrat entstehende Nd. sich, in W. angerührt, schon auf Zusatz von etwa $^1/_5$ Äq. NaSH löst. Die Lsg. kann, ohne Zers. zu erleiden, längere Zeit gekocht werden; durch Säuren, Alkalien und Salze, z. B. Natriumacetat, wird die Verb. ZnS gefällt; überschüssiges NaSH bewirkt ebenfalls Fällung. Wird die Lsg. durch Zusatz von 4 Mol. NaSH nach THOMSEN bereitet, so ist sie weniger beständig, und es scheidet sich aus ihr beim Stehen ein Nd. aus, in dem auf 1 At. Zink im Mittel 1,28 Atome Schwefel kommen, der also wahrscheinlich ebenfalls die Zus. $Zn_3S_4H_2$ hat. (MCh. **10**. 807—12. [7/11*. 89.] Prag. Laboratorium von MALY.) BODLÄNDER.

**Romyn Hitchcock**, *Die Wirkung des Lichtes auf Silberchlorid.* Dünne Glasplatten wurden mit einer Schicht von Silberchlorid überzogen und in einem Wasserstoffstrome 5 Stdn. dem Sonnenlichte ausgesetzt; es fand auf 0,1 g Chlorsilber im Durchschnitte mehrerer Versa. ein Gewichtsverlust des Chlorsilbers um 0,0045 g statt,

und annähernd die gleiche Menge Chlor war in dem Nd. enthalten, den der Wasserstoffstrom nach dem Passieren des Chlorsilbers in einer Silbernitratlsg. hervorrief. Aus dem dem Lichte ausgesetzten Chlorsilber ging beim Kochen mit verd. $HNO_3$ eine kleine Menge Silber in Lsg.; das Chlorsilber mufs also teilweise zu Metall reduziert worden sein. Wurde trockenes Chlorsilber in Abwesenheit von Wasserstoff dem Lichte ausgesetzt, so fand keine Schwärzung und kein Gewichtsverlust statt; in Ggw. von wenig W. trat sofort Schwärzung ein. (AmCh. **11**. 474—80.) BODLÄNDER.

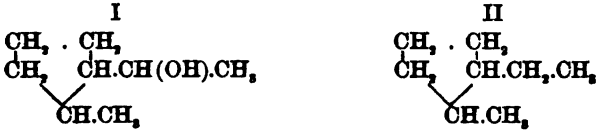
**Alfred Ziegler**, *Über die analytische Bestimmung der wesentlichen Bestandteile des metallischen Wolframs, Ferrowolframs und Wolframstahles, sowie des Ferrochroms und Chromstahles unter teilweiser Zugrundelegung neuer Aufschlufsverfahren.* Zum Aufschliefsen metallischen Wolframs dient neben der (**89**. II. 514) beschriebenen Röstmethode und Schmelzen des Oxydes mit kohlens. Natronkali oder Natroncarbonat, Schmelzen des Metalles mit Natronsalpeter oder mit Natriumdisulfat. Im letzteren Falle gelingt das Aufschliefsen am leichtesten, aber die aus der Lsg. der Schmelze ausgeschiedene Wolframsäure ist in $NH_3$ nur unvollkommen löslich und mufs sehr gut ausgewaschen werden, um von Alkalien frei zu sein. Genauer, wenn auch zeitraubender, ist das Schmelzen des Oxydes mit Natriumcarbonat oder des Metalles mit Natronsalpeter. Man löst dann die Schmelze in h. W., filtriert die Lsg. in eine Porzellanschale, versetzt mit $HNO_3$, verdampft zur Trockne, erwärmt auf 120°, nimmt mit einer wsr. Lsg. von Ammonnitrat und etwas $HNO_3$ kalt auf, filtriert und löst die auf dem Filter gut ausgewaschene Wolframsäure in $NH_3$-W. Die Lsg. dampft man zur Trockne, glüht bis zu konstantem Gewichte, behandelt mit Flufssäure, glüht und wägt wieder. Der Gewichtsunterschied giebt die Menge der Kieselsäure an. Eisen und Mangan befinden sich bei diesem Verfahren in dem schwach salpetersauren Filtrate von der Wolframsäure, sowie in dem ersten Schmelzrückstande. Prüfung der Filtrate auf gelöste Spuren von Wolframsäure und Bestimmung derselben erfolgt in schwach saurer Lsg. durch salpetersaures Quecksilberoxydul. Zur Bestimmung von Eisen und Mangan aus dem Wolfram fällt man deren Lsg. mit Natriumcarbonat, filtriert, glüht und wägt, löst wieder in konz. HCl, raucht mit $H_2SO_4$ die HCl ab, nimmt mit W. auf, bringt in einen $^1/_2$-Literkolben, versetzt mit in W. aufgeschlämmtem Zinkoxyd und titriert in einem aliquoten Teile des Filtrates mit Chamäleon das Mangan, dessen Menge man als $Mn_3O_4$ berechnet u. von dem Gewichte des Gesamtniederschlages mit Natriumcarbonat in Abrechnung bringt. Für die Untersuchung von *Ferrowolfram* empfiehlt sich aufser dem Aufschliefsen durch Schmelzen auch Auflösung des fein gepulverten Materiales mit Königswasser, Eindampfen zur Trockne und Aufnehmen mit Ammoniumnitratlsg. *Wolframhaltiger Stahl* wird mit $HNO_3$ gelöst, die Lsg. wird mit $H_2SO_4$ abgeraucht, der Rückstand wird mit W. aufgenommen und die Lsg. wird von der ungelösten Wolframsäure und Kieselsäure abfiltriert. Zum Aufschliefsen von *Ferrochrom* empfiehlt Vf. Schmelzen mit Natriumnitrat oder mit einer Mischung aus 240 Tln. Natrium- und 160 Tln. Kaliumcarbonat, oder mit einer Mischung aus 4 Tln. NaCl, 1 Tl. $Na_2CO_3$, 1 Tl. $KClO_3$ oder vorherige Behandlung mit HCl und Schmelzen des Rückstandes. Durch Eindampfen mit HCl macht man die Kieselsäure unl., wägt sie und zieht von dem Gewichte den des Rückstandes ab, den sie beim Abrauchen mit Flufssäure hinterläfst. Chrom wird von Eisen und Mangan durch Ausfällen aus der mit unterphosphoriger Säure reduzierten Lsg. der drei Metalle mittels Zinkoxyds gefällt (vergl. REINHARDT **89**. II. 60). In betreff zahlreicher, bei Ausführung der Analysen zu beachtender Einzelheiten kann hier nur auf das Original verwiesen werden. (D. **274**. 513—28.) BODLÄNDER.

**H. N. Warren**, *Magnesiumbronze.* Eine Legierung von Kupfer mit 11% Magnesium sah ähnlich aus wie ein zinkreiches Messing; unter einem auch nur leichten Hammerschlage zersprang sie und konnte bequem gepulvert werden. Mit abneh-

sendem Magnesiumgehalte wurden die Legierungen immer weniger spröde. Eine Legierung mit 4% Magnesium glich in jeder Hinsicht der Bronze. Noch Mengen von nur $1^1/_2$% bewirkten eine Veränderung des Kupfers, indem sie dasselbe heller und härter machten. Irgend welche Vorzüge der Legierungen des Kupfers mit Magnesium vor den bekannten hat Vf. nicht entdeckt. (ChN. **60**. 272—73.) BODL.

## Organische Chemie.

**T. Rhymer Marshall** und **W. H. Perkin jun.**. *Methyläthylpentamethylen.* Bei der Verseifung von $\alpha\alpha_1$-Diacetyladipinsäureäthyläther mit alkoh. Kalilauge entsteht *α-ω-Diacetylbutan*, $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CO.CH_3$, weifse, krystallinische, bei 43—44° schm. M., welche bei Behandlung mit W. entziehenden Substanzen oder beim Kochen mit alkoh. Kali in das *Methyldehydropentenmethylketon* (vergl. PERKIN **90**.I. 101) übergeht. Wird dieses mit Natrium in wasserhaltiger äther. Lsg. reduziert, so entsteht ein bei 181° siedendes, stark nach Menthol riechendes Öl, das *Methylpentamethylenmethylcarbinol* von Formel I:



Dessen Acetat hat $K_{90}$. 133—135°. Das Jodid ist ein farbloses Öl von $K_{90}$. 155—160°; wird dasselbe mit HJ und amorphem Phosphor im geschlossenen Rohre auf 234 bis 240° acht Stunden lang erhitzt, so entsteht das Methyläthylpentamethylen von der Formel II, ein bei 124° siedendes, nach Petroleumäther riechendes Öl. Bei der Reduktion des Methyldehydropentenmethylketons mit Natrium entsteht als Nebenprod. ein dickes, bei 250—255° unter 50 mm Druck siedendes Öl der Zus. $C_{16}H_{30}O_2$. Reduziert man mit Natriumamalgam, so werden zwei Körper von komplizierter Zus. gebildet, $C_{16}H_{32}O$. $K_{25}$. 220°, und $C_{16}H_{34}O_2$, $K_{25}$. 250—260°. (LChS. [7/11.* 89]; ChN. **60**. 267. 29/11. 89.) BODLÄNDER.

**F. Stanley Kipping** u. **W. H. Perkin jr.**, *Wirkung wasserentziehender Stoffe auf α-ω-Diacetylpentan. Bildung von Methyläthylhexamethylen.* Unter dem Einfluſs wasserentziehender Stoffe verliert *α-ω*-Diacetylpentan ein Molekül W. und geht in den Körper $C_8H_{14}O$ über, dessen Konstitution noch nicht völlig sicher gestellt ist, der aber ein *o-Methyltetrahydrobenzolmethylketon* (o-Methylacetyltetrahydrobenzol), $CH_2<\begin{matrix}CH_2.C(CH_3)\\CH_2.CH_2\end{matrix}>C.CO.CH_3$, zu sein scheint. Man erhält ihn am besten, wenn man Diacetylpentan in konz. $H_2SO_4$ l.; es ist ein farbloses, bewegliches, bei 205—206° sd. Öl, welches nach Pfefferminzöl riecht; es ist unl. in W., mit A. und A. in allen Verhältnissen mischbar. Bei Erhitzung mit W. auf 150° oder bei Behandlung mit 80%iger $H_2SO_4$ bei gewöhnlicher Temperatur wird es nicht zers. Mit Sublimat bildet es keine Verb. Das Oxim, $C_6H_8.CH_3.C.CH_3:NOH$, ist ein dickes, hellgelbes, in h. W. wl., in Kali und konz. HCl ll. Öl. Das Hydrazon, $C_6H_8.CH_3.C.CH_3:N_2C_6H_5$, ist ein dickes, gelbes, sich an der Luft zers. Öl. Reduziert man das Methyltetrahydrobenzolmethylketon mit Natrium in wssr. äth. Lsg., so erhält man ein farbloses, bei 195—200° sd. Öl von leichtem Geruch nach Menthol, das *o-Methylhexamethylenmethylcarbinol*, $CH_2<\begin{matrix}CH_2.CHCH_3\\CH_2.CH_2\end{matrix}>CH.CH.CH_3.OH$. Es ist unl. in W., mischt sich mit fast allen organischen Lösungsmitteln in allen Verhältnissen und l. sich in konz. HJ unter Wärmeentwickelung; K. des Acetats 204—210°, $K_{110}$. des Jodids 178—180°.

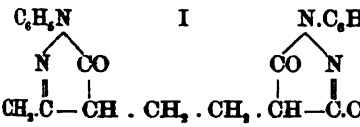
Ist die angewandte Menge Natrium zur vollkommenen Reduktion des Methylhexamethylenmethylcarbinols ungenügend, so entsteht als Nebenprod. *o-Methyltetrahydrobenzolmethylcarbinol*, $CH_2<\begin{matrix}CH_2.C(CH_3)\\CH_2.CH_2\end{matrix}>C.CH(CH_3).OH$; farblose Fl. vom $K_{50}$. 141 bis 143°. Erhitzt man Methylhexamethylenmethylcarbinol 4 Stunden mit einem grofsen Überschufs von HJ (D. 1,96) u. etwas amorphem Phosphor auf 230—240°, so entsteht *o-Methyläthylhexamethylen*, $C_6H_{10}CH_3.C_2H_5$; farblose, bewegliche, nach PAe. riechende, bei 150—152° sd. Fl.

Als Nebenprod. bei der Darstellung von Diacetylpentan entsteht die Verb. $C_{18}H_{26}O$, $K_{35}$. 265—275°. Bei der Reduktion von Methyltetrahydrobenzolmethylketon entsteht aufser o-Methylhexamethylenmethylcarbinol die Verb. $C_{18}H_{32}O_2$, ein dickes gelbliches Öl vom $K_{50}$. 255—256°. (LChS. [7/11.* 89.]; ChN. **60**. 267. 29/11. 89.) BODLÄNDER.

**F. Stanley Kipping** u. **W. H. Perkin jr.**, *Wirkung reduzierender Mittel auf α-ω-Diacetylpentan. Bildung von Dimethylheptamethylen.* Wird α-ω-Diacetylpentan mit einem Überschufs von Natrium, das in wasserhaltigem Ä. gelöst ist, behandelt, so entsteht neben einem dicken gelblichen Öle der Zus. $C_{18}H_{34}O_2$ vom $K_{200}$. 300—310°, als Hauptprod. das *o-Dihydroxydimethylheptamethylen*, $CH_2<\begin{matrix}CH_2.CH_2.C(CH_3).OH\\CH_2.CH_2.C(CH_3).OH\end{matrix}$; die nämliche Verb. wird gebildet, wenn das Diketon mit Natrium und A. bei 80—100° reduziert wird. Es ist eine dicke, farblose Fl. von scharfem, bitterem Geschmack u. mentholartigem Geruch vom $K_{180}$. 201—202°, flüchtig mit Wasserdampf u. destilliert in kleinen Mengen bei gewöhnlichem Druck unzersetzt, wl. in k. W. Es bildet keine Verb. mit Natriumsulfit, schwefliger Säure oder Hydroxylamin in alk. Lsg. Wird der Körper mit einem Überschufs von in Chlf. gel. Phosphorbromid behandelt, so entsteht das o-Dibromdimethylheptamethylen, $C_7H_{10}Br_2(CH_3)_2$, eine gelbliche, bewegliche Fl. von scharfem Geruch, die sich an der Luft allmählich zers. Das Jodid des Dihydroxydimethylheptamethylens bildet ein farbloses, in W. unl. Öl; das Diacetylderivat, $C_7H_{10}(CH_3)_2(C_2H_3O_2)_2$, hat $K_{65}$. 199—202°. Wird Dihydroxydimethylheptamethylen mit konz. HJ (D. 1,96) und etwas amorphem Phosphor acht Stunden auf 230—250° erhitzt, so entsteht *o-Dimethylheptamethylen*, $C_7H_{12}(CH_3)_2$, K. 150—152°. (LChS. [7/11.*]; ChN. **60**. 267—68. 29/11. 89.) BODLÄNDER.

**W. H. Perkin jr.** und **J. Bishop Tingle**, *Acetylcarbinol (Acetol). (Vorläufige Mitteilung).* Das Acetol $CH_3.CO.CH_2.OH$, das erste Glied der Reihe der Ketonalkohole, war bisher nur in wssr. Lsg. bekannt. Zu seiner Darst. fügten Vff. 25 g Monochloraceton aus einem Scheidetrichter tropfenweise zu 200 ccm h. W., in dem frisch gefälltes Bariumcarbonat suspendiert war. Nachdem das Monochloraceton gelöst u. die $CO_2$-Entwickelung beendet war, wurde filtriert u. das Filtrat destilliert. Das Destillat wurde mit Bariumcarbonat u. Monochloraceton versetzt, wieder filtriert und destilliert, u. diese Behandlung wurde so oft fortgesetzt, bis 150 ccm Monochloraceton verbraucht waren. Die erhaltene, mäfsig konz. Lsg. des Acetylcarbinols wurde mit Kaliumcarbonat gesättigt u. 50mal mit Ä. extrahiert. Die äth. Lsg. wurde über getrockneter Pottasche entwässert u. der Ä. bei niedriger Temperatur destilliert. Es hinterbleibt ein farbloses Öl, dessen gröfster Teil bei 145—150° siedet und die Zus. des Acetylcarbinols hat. DD., nach HOFMANN in Xylol bestimmt, war 35 und 34, statt 37 wie berechnet. Das Acetylcarbinol ist ein farbloses Öl von schwachem Geruch und süfsem, brennendem Geschmack; es mischt sich mit W. und reduziert FEHLING'sche Lsg. in der Kälte. Bei Erhitzung mit Phenylhydrazin entsteht das bei 145° schm. Osazon, $\begin{matrix}CH_3.C:N_2HC_6H_5\\CH:N_2HC_6H_5\end{matrix}$, identisch mit dem von LAUBMANN (**88**. 180) und von PECHMANN (**87**. 1345) aus Methylglyoxal und Nitrosoaceton dargestellten Prod. (LChS. [21/11*]; ChN. **60**. 280. 6/12. 89.) BODLÄNDER.

**W. H. Perkin jr.**, *αα₁-Diacetyladipinsäureäther*. Erhitzt man Äthylenbromid mit Natriumacetessigester in alkoh. Lsg., so entstehen *Acetyltrimethylencarbonsäureäther*, $\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>C(CH_3CO)CO_2C_2H_5$, und *αα₁-Diacetyladipinsäureäther*, $\begin{matrix}CH_2.CH.(CH_3CO)CO_2C_2H_5\\CH_2.CH.(CH_3CO)CO_2C_2H_5\end{matrix}$. Bei Destillation mit Wasserdampf geht nur die erstere Verb. über; der Diacetyladipinsäureäther wird aus dem Rückstand mit Ä. ausgezogen und gereinigt, indem man ihn in die Diimidoverb. überführt und diese mit HCl verseift. Das Äther ist ein dickes, farbloses Öl, welches mit Eisenchlorid eine schöne violette Färbung giebt. Fügt man zu einer Lsg. in Ä. Natriumäthylat, so bildet sich ein aus der Dinatriumverb. bestehender Nd., der durch Säuren leicht wieder in Diacetyladipinsäureäther übergeht. Die Diimidoverb., $[CH_2.CH.C(NH)CH_3.CO_2C_2H_5]_2$, scheidet sich aus der Lsg. des Ä. in alkoh. $NH_3$ in schönen, farblosen, bei 170° schm. Tafeln aus. Sie l. sich leicht in k. verd. Säuren; die Lsgg. zersetzen sich aber in der Wärme in $NH_3$ und den Äther. Erwärmt man den Ä. mit einem Überschufs von Phenylhydrazin, so entsteht die bei 145° schm. Diphenylhydrazinverb., welche bei Erhitzung über ihren F. in das *Diphenylmethylmethylenpyrazolon* von Formel I übergeht; dasselbe schm. bei 250° noch nicht und ist in indifferenten Lösungsmitteln wl., in Säuren u. Alkalien ll.



I

Wird Diacetyladipinsäureäther unter Minderdruck destilliert, so entsteht ein gelbliches Öl, welches aus drei Substanzen von annähernd demselben K. (210—225° bei 170 mm) besteht, nämlich *Acetyladipinsäureäther*, $\begin{matrix}CH_2.CH_2.CO_2.C_2H_5\\CH_2.CH(C_2H_3O).CO_2C_2H_5\end{matrix}$, *Methyldehydropentenmethylketoncarbonsäureäther*, $CO_2C_2H_5CH<\begin{matrix}CH_2——CH_2\\C(CH_3)=C(C_2H_3O)\end{matrix}$, und *Methyldehydropentendicarbonsäureäther*, $CH_2<\begin{matrix}CH_2————CH.CO_2C_2H_5\\C(CO_2C_2H_5)=C.CH_3\end{matrix}$. Schüttelt man das rohe Destillationsprod. mit verd. wss. Kalilsg., so löst sich der Acetyladipinsäureäther unter Bildung einer Äthersäure, welche sich bei der Destillation in $CO_2$ und *ω-Acetylvaleriansäureäther*, $K_{150}$. 200—205°, zers. Durch Verseifung des Ä. erhält man *ω-Acetovaleriansäure*, F. 40—42°, $K_{250}$. 250—253°.

Der in Kalilauge unl. Teil des Destillationsprod. giebt bei der Hydrolyse eine neutrale Substanz der Zus. $C_8H_{12}O$ vom K. 191°, die stark nach Campher riecht und ein *Methyldehydropentenmethylketon*, $CH_2<\begin{matrix}CH_3.C.CO.CH_3\\CH_2.C.CH_3\end{matrix}$, zu sein scheint. Der Körper bildet mit Hydroxylamin ein bei 86° schm. Oxim, $C_8H_{13}NO$, welches, mit Beckmann's Reagens behandelt (Essigsäure, Essigsäureanhydrid und HCl), in eine isomere Verb. vom K. 164—165° und stark alkal. Eigenschaften übergeht.

Das zweite Prod. der Hydrolyse, die *Methyldehydropentendicarbonsäure*, hat F. 188°.

Der Diacetyladipinsäureäther wird durch konz. $H_2SO_4$ in einen Körper $C_{12}H_{18}O_4$ verwandelt, der *Methyldehydropentenäther* zu sein scheint. (LChS. [7/11.*]; ChN. **60**. 266—67. 29/11. 89.) Bodländer.

**A. Held**, *Neue Derivate des Acetylcyanessigsäureesters*. Die sehr ausführliche Mitteilung enthält zunächst eine Wiederholung früher schon veröffentlichter Resultate, auf deren Referat (**88**. I. 506) wir daher verweisen können. Im weiteren Verfolge seiner Arbeit beschäftigt sich Vf. zunächst mit der Einw. von $NH_3$ auf Acetylcyanessigäthylester. Die Rk. gelingt, wenn man den Ester mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohre oder mit wss. $NH_3$ am Rückflufskühler auf 100° erhitzt. Es entstehen dabei zwei Prodd., nämlich *Amidoacetylcyanessigäthylester* und eine Säure.

Erstere Verb., $C_7H_{10}N_2O_2 = CH_3{-}C(NH_2){=}C.CN.COOC_2H_5$, krystallisiert in Prismen, welche bei 188° schm. u. von 200° an ohne Zers. sich verflüchtigen, wenn man sie vorsichtig erhitzt, unl. in Ä., k. W. und Alkalien, ll. in A. Die Lsgg. sind neutral. Die Verb. entsteht aus dem Acetylcyanessigester durch Addition von 1 Mol. $NH_3$ und Elimination von 1 Mol. $H_2O$: $C_7H_9NO_3 + NH_3 = C_7H_{10}N_2O_2 + H_2O$. Erhitzt man sie mit alkoh. Kalilsg., so entwickelt sich $NH_3$, und es bildet sich die K-Verb. des Acetylcyanessigesters. Was die Formel dieser Amidoverb. anlangt, so könnte man statt der oben dafür angegebenen noch an $CH_3{-}C{=}NH{-}CH.CN.COOC_2H_5$ denken, indessen müfste in diesem Falle die Verb. saure Eigenschaften haben, und der der Carboxyl- und CN-Gruppe benachbarte CH-Rest müfste sein H gegen Metalle austauschen, was nicht der Fall ist. Aufserdem müfste man in diesem Falle leicht ein Nitrosoderivat durch Substitution der HN-Gruppe erhalten können, das sich indes nicht bildet. Übrigens steht die vom Vf. angenommene oben gegebene erste Formel auch im Einklange mit den Resultaten von CONRAD und EPSTEIN (88. 94.).

Das oben erwähnte zweite Prod. ist eine Säure $C_7H_8N_2O_2$, welche in A., k. W. wl., in Ä. unl. ist. Sie löst sich etwas besser in sd. A., aber die Lsgg. verändern sich sehr rasch und nehmen zuerst eine rötliche, dann dunkelgrüne Färbung an. Bei der Darst. der Säure und ihrer Salze mufs man die Ggw. jeder Spur von Eisen sorgfältig vermeiden und nur mit HCl ausgezogenes Filtrierpapier anwenden, sonst erhält man gefärbte Prodd., deren Reinigung kaum möglich ist. Die Säure und ihre Metallsalze geben nämlich mit Eisenoxydsalzen eine stark violette Färbung oder in sehr stark verd. Lsg. rosa, die sich nicht wieder entfernen läfst. Das *Na-Salz*, $C_7H_5NaN_2O_2 + 4H_2O$, krystallisiert und ist in W. ll., in A. wl. Die Lsg. in verd. A. wird rasch grün, dann in Berührung mit der Luft blau. Das Salz, wie alle l. Derivate der Säure, giebt mit Eisenchlorid in konz. Lsg. einen dunkelvioletten Nd., der sich in W. mit violetter Farbe l. Das *Ba-Salz*, $(C_7H_5N_2O_2)_2Ba + 2H_2O$, ist ein weifses, krystallinisches Pulver, in k. W. wl., in h. W. ll. Es verliert bei 140° sein Krystallwasser zum gröfsten Teile, die vollständige Entwässerung ist aber deshalb schwierig, weil über diese Temperatur bereits eine weitergehende Zers. beginnt. Das *Ammoniak-Salz*, $C_7H_5(H_4N)N_2O_2$, weifse Krystalle, welche sich an der Luft schnell grün färben. Das *Ag-Salz*, durch doppelte Zers. erhalten, bildet ein weifses, amorphes Pulver, welches nach einiger Zeit krystallinische Struktur annimmt, wl. in k. W. Das Salz ist das beständigste der ganzen Reihe, es färbt sich nicht so leicht an Luft grün, wie die anderen Salze, und widersteht auch der Einw. des Lichtes besser als andere Silbersalze, sowie auch chemischen Agenzien. Die Bestimmung des Ag in diesem Salze ist merkwürdigerweise nicht leicht. Beim Glühen desselben hält das Ag Kohlenstoff zurück, selbst nach dem Glühen im O-Strome. Auch Salpetersäure löst aus diesem Rückstande das Ag nicht vollständig, es bleibt ein Rückstand aus Kohle und Silber bestehend, in welchem die Eigenschaften des Ag vollständig maskiert sind. Befeuchtet man diesen Rückstand mit etwas Salpetersäure und Ammoniumnitrat, so entstehen beim Erhitzen so lebhafte Verpuffungen, dafs sie in gröfserem Mafsstabe gefährlich werden können, jedenfalls aber zu einem Verluste an Ag führen. Das *Cu-Salz*, $(C_7H_5N_2O_2)_2Cu + 7H_2O$, bildet zumeist bronzefarbene Nadeln, die sich leicht, aber nur langsam in k. W. lösen. In sd. W. verlieren sie schnell ihr Krystallwasser und ihre Farbe und werden violett und amorph. Diese Entwässerung vollzieht sich auch trocken bei 98—100° und selbst, wenngleich nicht vollständig, bei gewöhnlicher Temperatur in trockener Luft. Das *Pb-Salz*, $(C_7H_5N_2O_2)_2Pb$, bildet feine Nadeln, die sich in h. W. leicht lösen. Hierbei und selbst beim Auswaschen mit k. W. verliert aber das Salz Säure und verwandelt sich in ein basisches Salz. Der *Äthyläther*, $C_7H_5(C_2H_5)N_2O_2$, durch Einw. von Jodäthyl auf das Ag-Salz erhalten, bildet weifse Krystalle, die sich an feuchter Luft leicht grün färben und, vorsichtig erhitzt, flüchtig sind.

Gewisse Anzeichen ließen den Vf. einen Pyridinkern in der Säure vermuten, welchen er zu isolieren suchte. Indes entstand beim Schmelzen mit Ätzkali nur ein Öl von durchdringend aromatischem Geruch, welches an HCl nichts abgab, wodurch die Anwesenheit einer Pyridinbase ausgeschlossen ist. Durch Einw. von HCl auf die Säure bei 130—140° entsteht eine neue Säure $C_6H_7NO_2$, deren Salzlsgg. sich an der Luft fast augenblicklich grün oder violett färben. Die Verss., Beziehungen zwischen der Säure $C_7H_6N_2O_2$ u. der Pyridinreihe aufzufinden, waren somit resultatlos.

Angesichts der Resultate, welche die Einw. des $NH_3$ auf den Acetylcyanessigester ergeben hatte, schien es dem Vf. von Interesse, noch die Einw. zusammengesetzter Ammoniake zu versuchen. Durch Einw. von Äthylamin auf den Ester erhält man den *Äthylamidoacetylcyanessigäthylester*, $C_9H_{14}N_2O_2 = CH_3—C(NH.C_2H_5)=C.CN.COOC_2H_5$, ein schön krystallisierender Körper, unl. in W., l. in A. und Ä., bei 67,5° schm. und bei 190° unter teilweiser Zers. destillierend. Durch Einw. von alkoh. Kali zerfällt die Verb. ähnlich dem oben erwähnten Amidoester in Äthylamin und Acetylcyanessigester. Das zweite Prod., welches bei der Einw. des Äthylamins entsteht, ist die *Säure* $C_9H_{10}N_2O_3$, deren Ba-Salz $(C_9H_9N_2O_3)_2Ba + 2H_2O$ ist. Die Ausbeute an derselben war indes zu gering, um weitergehende Unters. zu gestatten.

Durch Einw. von sd. W. von Benzoylcyanessigester hat HALLER das Cyanacetophenon erhalten, in ähnlicher Weise hoffte Vf., aus dem Acetylcyanessigester das Cyanaceton zu erhalten. Indes bildet sich dabei nicht dieses, sondern ein Kondensationsprod. desselben. Die Verb. ist krystallinisch, unl. in k. W., wl. in sd. W., dem sie eine saure Rk. mitteilt, unl. in Ä., ll. in HCl und HBr, aus welcher sie durch Zusatz von W. gefällt wird. Bei Ggw. von A. entsteht mit Kali oder Natron eine purpurrote Färbung. Die Formel der Verb. ist $C_8H_8N_2O$. Offenbar entsteht zunächst bei der Einw. von $H_2O$ auf den Acetylcyanessigester unter Austritt von $CO_2$ und A. Cyanaceton:

$$CH_3.CO.CH.CN.COOC_2H_5 + H_2O = C_3H_6O + CO_2 + CH_3.CO.CH_2CN,$$

worauf 2 Mol. Cyanaceton unter Austritt von W. bilden:

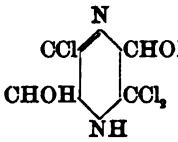
$$\begin{matrix} CH_3.CO.CH_2CN \\ CH_3.CO.CH_2CN \end{matrix} = H_2O + \begin{matrix} CH.CO.CH_2.CN \\ CH_3.C.CH_2.CN \end{matrix}.$$

Die Verb. enthält eine $CH_2$-Gruppe zwischen CO und CN und hat daher saure Rk. und ist l. in Alkalien. Bei Behandlung mit Br erhält man nur eine Monobromverb. $C_8H_7BrN_2O$, in welcher das Br den H einer $CH_2$-Gruppe vertritt. Die entsprechende Verb. $C_8H_8N_2O$ erhält man durch Einw. von W. auf den Acetylcyanessigmethylester, nur war die Ausbeute geringer.

An das Vorstehende knüpft Vf. noch einige Mitteilungen über die Art u. Weise der Verbrennung dieser meist äußerst schwer verbrennlichen Verbb. Dieselben machen zum Teil die Anwendung von Sauerstoff gleich vom Beginn der Verbrennung an notwendig. Dadurch wird natürlich das wegen des Stickstoffs vorgelegte Cu rasch oxydiert und dessen Ersatz durch Silber notwendig. Die beste Form, in welcher dasselbe angewandt wird, ist die feinverteilte Form, in welcher man es durch Glühen von mit Silbernitrat getränkten Bimssteinstückchen erhält. Was die N-Bestimmung anlangt, so gab weder die Natronkalk-, noch die KJELDAHL'sche Methode befriedigende Resultate, weshalb Vf. zu der DUMAS'schen Methode griff. Hierbei stellte sich aber ebenfalls eine Schwierigkeit heraus, weil der schwerverbrennliche Kohlenstoff Stickstoff zurückhielt. Dies machte zuletzt ebenfalls die Verbrennung im O-Strome nötig. Das Verbrennungsrohr enthält in seinem hinteren Ende ein Gemenge von K-Permanganat und -Dichromat. Die Verbrennung wird zuerst wie gewöhnlich im mit $CO_2$ gefüllten Rohre durch CuO vorgenommen. Sobald kein Gas mehr erscheint, wird durch Erhitzen des hinteren Endes O entwickelt und damit fortgefahren, bis

das durch Verbrennung reduzierte Kupfer oxydiert ist. Man wäscht dann wieder mit $CO_2$ aus, wobei die geringen Mengen von freiem O durch die Säule von Cu zurückgehalten werden. (An. [6.] **18**. 468—531. Dez. 89.) SACHSSE.

**A. Béhal** und **Choay**. *Einwirkung der Wärme auf Chloralammoniak.* Erhitzt man diese Verb., so zerfällt sie in Chlf. und Formamid, indes entsprechen die Ausbeuten nicht der Zersetzungsgleichung, die man dafür aufstellen kann. Erhitzt man Chloralammoniak auf 100°, so bleibt in dem Gefäfse eine klebrige, dickliche M. von zwiebelartigem Geruche, welche neben Salmiak und Formamid noch eine Reihe anderer Körper enthält. *Chloralimid.* Man zieht die M. mit sd. A. aus, beim Erkalten scheidet sich die Verb. in langen, farblosen Nadeln ab, die bei 168° schm. Dieselbe ist bereits von PINNER und FUCHS (**77**. 501) vielleicht nicht ganz rein auf anderem Wege dargestellt. Sie zersetzt sich mit Platinchlorid in Ammoniumplatinchlorid und Chloral. Mit W. auf 170—180° erhitzt, findet vollständige Zers. des Chloralimids statt, es entsteht Chlf. u. Formamid nebst dessen weiteren Zersetzungsprodd. Das Chloralimid besitzt antipyretische Eigenschaften. *Didehydrotrichlorodioxypiperazin.* Kocht man den mit A. erschöpften Rest der Reaktionsmasse mit viel W. aus, so erhält man eine gefärbte, wss. Lsg., welche nach tagelangem Stehen Krystalle ausscheidet. Nach dem Umkrystallisieren erhält man bis zu 1 cm lange, farb- und geruchlose Prismen, wl. in W., ll. in absolutem A., die bei 216—217° schm. u. sich gleich darauf zers. Die Analysen führten zu der Formel $C_4Cl_2H_2N_2O_2$. Behandelt man diese Verb. mit Essigsäureanhydrid, so erhält man lange Nadeln einer Verb., die in W. beinahe unl., in A. ziemlich l. ist. Die Formel dieses Derivats ist $C_6Cl_2H_6N_2O_2$. Vff. glauben, dafs man die ursprüngliche Verb. als Didehydrotrichlorodioxypiperazin ansehen darf, dessen Formel die nebenstehende wäre. Es entsteht durch Austritt von 3HCl aus 2 Mol. Chloralammoniak. Was diese Ansicht stützt, ist, dafs das Essigsäureanhydrid kein Diacetin oder ein Triacetylderivat gegeben hat, sondern ein Dehydratationsprod. und ein Monacetin.



(Cr. **109**. 817—20. [25/11.* 89.].) SACHSSE.

**C. Glücksmann**. *Über die Oxydation von Ketonen mittels Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. I. Oxydation von Pinakolin zu Trimethylbrenztraubensäure.* Bei Oxydation von Pinakolin mit alk. Permanganatlsg. bei gewöhnlicher Temperatur entstand die bei 90—91° und nach einmaligem Schmelzen und Erstarren bei 87—89° schm. Verb. $C_6H_{10}O_3$. Dieselbe ist bei gewöhnlichem Druck bei 185,5° unzers. flüchtig; sie ist eine einbasische Säure, giebt mit Phenylhydrazin ein Kondensationsprod., wird durch Oxydation in Trimethylessigsäure übergeführt und ist aus diesem Grunde als *Trimethylbrenztraubensäure*, $C(CH_3)_3.CO.COOH$, anzusprechen. Bei der Oxydation des Pinakolins entsteht als Nebenprod. Trimethylessigsäure. Die Phenylhydrazontrimethylbrenztraubensäure, $C_{12}H_{16}N_2O_2$, schm. unter Zers. bei 157—158°; es läfst sich durch Erhitzen mit 20%iger HCl ein Teil der Trimethylbrenztraubensäure regenerieren, daneben entsteht ein wahrscheinlich das Aldehyd der Trimethylessigsäure darstellender Körper. Das Calciumsalz der Trimethylbrenztraubensäure, hat über $H_2SO_4$ getrocknet, die Formel $(C_6H_9O_3)_2Ca + 3H_2O$; bei 120° verliert es $1^1/_2$ Moleküle W., den Rest noch nicht bei 160°. Das Natrium- und das Silbersalz sind wasserfrei. Sowohl bei Oxydation der Trimethylbrenztraubensäure mit Silberoxyd als mit Kaliumdichromatschwefelsäure entsteht unter Entwickelung von $CO_2$ Trimethylessigsäure. Bei Reduktion mit Natriumamalgam wird *Trimethyläthylidenmilchsäure*, $C(CH_3)_3.C(OH)H.COOH$, gebildet. Dieselbe hat F. 87—88° und ist in W. und Ä. ll., Krystallform (HOCKAUF) monoklin (a : b : c annähernd 1,45 : 1 : 1,10 $\eta$ etwa 80°). Mit Phenylhydrazin giebt der Körper keine Verb.

Diese Oxydation eines Ketons zu einer Ketonsäure mit gleicher Kohlenstoffatomzahl widerspricht der POPOW'schen Regel. Vf. nimmt an, daſs erst eine Kondensation zweier Atome Pinakolin zur Verb. $(CH_3)_3C.CO.CH:C(CH_3).C(CH_3)_3$ eintritt, welche durch Oxydation in ein Molekül Pinakolin und ein Molekül Trimethylbrenztraubensäure zerfällt. Das regenierte Pinakolin bildet ein neues Kondensationsprod. u. s. f. (MCh. **10**. 770—82. [18/7. 89*.] Laboratorium von LIEBEN). BODLÄNDER.

**Robert Otto**, *Beiträge zur Kenntnis der Sulfoverbindungen.* Die Monohalogensubstitute von KW-stoffen und von Säuren der aliphatischen Reihe treten mit den Alkalisalzen von Sulfinsäuren leicht zusammen, indem Monosulfone, bezw. Sulfocarbonsäuren entstehen, von denen die letzteren unter Einw. von Alkalien $CO_2$ abspalten und ebenfalls Monosulfone liefern. Es sollte untersucht werden, ob auch mehrfach halogensubstituierte KW-stoffe und Säuren, in denen die Halogene mit einem Kohlenstoffatom verbunden sind, analoge Rkk. geben.

Im Methylenjodid tritt, wie schon MICHAEL und PALMER (**85**. 648) gezeigt haben, nur ein Jodatom mit einem Molekül Sulfinsäuresalz in Rk., das andere wird dabei durch H ersetzt (vgl. **88**. 324 und 466). Äthylidenchlorid gab mit benzolsulfinsaurem Natrium nur in alkoh. Lsg. eine sehr kleine Menge *Äthylidenchlorphenylsulfon*, F. 52°, $C(CH_3)HClSO_2C_6H_5$, daneben entstand Benzoldisulfoxyd und Benzolsulfosäure. Etwas reaktionsfähiger als benzolsulfinsaures Natrium ist das p-toluolsulfinsaure Natrium; dieses gab in etwas gröſserer Menge das bei 48° schm. *Äthyliden-p-tolylsulfon*, $CH_3.CHClSO_2C_7H_7$. Jedenfalls sind die Disubstitute des Methans reaktionsfähiger als die des Äthans. Aus Benzalchlorid und benzolsulfinsaurem Natrium entstand *Benzylidenchlorphenylsulfon*, neben Benzaldehyd, Benzoldisulfoxyd, Thiophenol, Phenyldisulfid und benzolsulfosaurem Natrium. In analoger Weise wurde das bei 203° schm. *Benzylidenchlor-p-tolylsulfon*, $C_6H_5CHClSO_2C_7H_7$, erhalten. Es ergiebt sich aber, daſs bei Einw. von sulfinsaurem Alkali auf Dihalogensubstitute von KW-stoffen nur ein Halogenatom durch die Gruppe $RSO_2$ ersetzt wird; das zweite tritt erst bei Ggw. von W. in Rk., wird aber nicht durch die Hydroxylgruppe sondern durch Wasserstoff ersetzt — Bildung von Monosulfonen —, während der O des W. Oxydationen bewirkt.

Über Einw. von sulfinsauren Alkalien auf trihalogensubstituierte Alkalien vgl. **88**. 925. Chlf. reagiert mit benzolsulfinsaurem Natrium gar nicht, Methylchloroform unter Bildung von *Äthylendiphenylsulfon*, $\begin{matrix}CH_2.SO_2C_6H_5\\CH_2.SO_2C_6H_5\end{matrix}$, allerdings ein Diphenylsulfosubstitut, aber ein solches, bei dem nicht zwei an einem Kohlenstoffatom befindliche Halogene ersetzt sind, sondern ein Abkömmling der durch Umlagerung entstandenen Verb. $\begin{matrix}CH_2Cl\\CHCl_2\end{matrix}$, oder der Verb. $\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2Cl\end{matrix}$. Daſs die Bildung des Äthylendiphenylsulfons nur dadurch erfolgen konnte, daſs ein Chloratom die Möglichkeit hatte, in die Gruppe $CH_3$ zu wandern, geht auch daraus hervor, daſs das Benzotrichlorid, bei welchem eine solche Möglichkeit nicht geboten war, nur ein Monosulfon, das *Benzylphenylsulfon* $C_6H_5CH_2.SO_2C_6H_5$, F. 147—147°, bei Rk. mit benzolsulfinsaurem Natrium liefert. Die beiden anderen Chloratome werden unter Zers. von W. durch H ersetzt, und der Sauerstoff des W. bildet neben anderen Oxydationsprodd. Benzolsulfosäure. Ebenso wie in diesem Falle die Halogene des Chlf., des Methylchloroforms und des Benzotrichlorids eine verschiedene Reaktionsfähigkeit haben, zeigt sich ein solcher Unterschied nach KEKULÉ und BUSZ (**88**. 107) auch gegen Piperidin.

Auch in den mehrfach halogensubstituierten Fettsäuren, in denen sich die Halogenatome an einem Kohlenstoffatom befinden, läſst sich nicht mehr als ein Halogen durch die Gruppe $SO_2R$ ersetzen. Es entstehen unter Zerfall unbeständiger Sulfocarbonsäuren nur Monosulfone oder solche Disulfone, in denen durch Umlagerung

die beiden Gruppen $SO_2R$ an zwei Kohlenstoffatomen gebunden sind. So entsteht aus Natriumdichloracetat und benzolsulfinsaurem Natrium *Monochlormethylphenylsulfon*, $CH_2ClSO_2C_6H_5$, F. 52—53°, mit toluolsulfinsaurem Natrium *Monochlormethyltolylsulfon*, F. 84°, aus a-dichlorpropionsaurem Natrium und benzolsulfinsaurem Alkali *Äthylendiphenyldisulfon*, $C_2H_4(SO_2C_6H_5)_2$, F. 179—180°, welches mit $NH_3$ *Diphenylsulfonäthylamin*, $NH(CH_2.CH_2.SO_2C_6H_5)_2$, F. 77—78°, giebt; daneben entsteht *Äthylidenchlorphenylsulfon*, $CH_3.CHClSO_2C_6H_5$, F. 52°, in welchem das Chlor durch Behandlung mit benzolsulfinsaurem Kali weder unter Bildung von Äthyliden-, noch von Äthylendiphenylsulfon ersetzt werden kann. Analog entstehen *Äthylenditolylsulfon*, F. 200—201°, und *Äthylidenchlor-p-tolylsulfon*, F. 84°. Wurden anstatt der Alkalisalze der disubstituierten Säuren deren Ester genommen, so gelang es ebenfalls nicht, mehr als ein Atom Halogen an einem Kohlenstoff durch $SO_2R$ auszutauschen. Es wurden bei entprechenden Versuchen nur die Monochlorsubstitute von Phenyl- und p-Tolylmethylsulfon erhalten. Die Rk. gelingt nur in Ggw. von W. in alkohol. Lsg. Die gechlorten Sulfone entstehen bei diesen Rkk. wahrscheinlich durch Verseifung und Sulfonspaltung von zunächst entstehenden monochlorierten Sulfoacetsäureestern $CHCl(RSO_2).CO_2C_2H_5$; über die Existenzfähigkeit dieser Ester und der ihnen zu grunde liegenden Säuren wurden besondere Versuche angestellt.

Es wurde deshalb das Verhalten der Sulfocarbonsäuren sowohl der freien Säuren u. ihrer Alkalisalze, als auch ihrer Ester gegen Chlor und Brom untersucht. Bei Einw. von Chlor auf Phenylsulfoessigsäure entsteht unter Entwickelung von $CO_2$ nur *Dichlormethylphenylsulfon*, $CHCl_2SO_2C_6H_5$, bei Einw. von Brom *Dibrommethylphenylsulfon* und *Monobrommethylphenylsulfon*, F. 46—48°. Das letztere ist aber nicht präexistierend, sondern bildet sich erst unter Entwickelung von $CO_2$, wenn die vom Dibromsubstitute abgetrennte wssr. Lsg. eingedampft wird. Da das Monobromsubstitut in W. unl. ist, so kann es nicht als solches, sondern nur als *Monobromsulfoessigsäure* in der wssr. Lsg. vorhanden sein; diese also ist in der Kälte beständig, dagegen sind Dibromsubstitute der Sulfoessigsäure nicht existenzfähig, sondern zerfallen sofort nach ihrer Entstehung in Dibromsulfone und $CO_2$. In analoger Weise entsteht aus Chlor u. p-Tolylsulfoessigsäure nur *Dichlormethyl-p-tolylsulfon*, F. 114°, aus Brom und derselben Säure *Dibrommethyl-p-tolylsulfon*, F. 116 bis 117°, und *Monobrommethyl-p-tolylsulfon*, F. 90—92°. Um auch die Einw. von Chlor u. Brom auf *α-Phenylsulfopropionsäure* untersuchen zu können, wurde diese Säure durch Verseifen ihres aus α-Brompropionsäureäthyläther u. benzolsulfinsaurem Natrium durch Erhitzen in A. erhaltenen Äthylesters dargestellt. Die Säure $CH_3.CHSO_2C_6H_5.COOH$ hat F. 115—116°; durch Brom wird sie in *α-α-Phenylsulfonbrompropionsäure*, $CH_3.CBrSO_2C_6H_5.COOH$, verwandelt, welche ziemlich beständig ist, bei 134° schm. und beim Kochen der wssr. Lsg. in *Monobromäthylphenylsulfon*, $CH_3.CHBrSO_2C_6H_5$, F. 49—50°, und $CO_2$ zerfällt. Minder beständig sind ihre nicht isolierbaren Alkalisalze. Die Überführung der α-Phenylsulfopropionsäure in ihr Dibromsubstitut oder in ein Dibromsulfon gelang nicht. Mit Chlor bildete die Säure eine ziemlich beständige Monochlorsäure, die namentlich in Form ihres Alkalisalzes leicht die Sulfonspaltung erleidet. Die *α-p-Tolylsulfopropionsäure* hat F. 37°, sie erleidet durch Kali leicht Sulfonspaltung, wobei das bei 55—56° schm. *Äthyl-p-tolylsulfon* entsteht; sie giebt mit Chlor eine gechlorte Säure, aus der durch Sulfonspaltung das bei 80° schm. *Äthylidenchlor-p-tolylsulfon* gebildet wird.

Bei Behandlung von Phenylsulfoessigsäureäthyläther mit Brom entstand ein nicht isolierter, aber einigermaßen beständiger dibromsubstituierter A., aus dem bei Verseifung das bei 76° schm. *Dibrommethylphenylsulfon* gebildet wurde. Auch der entsprechende p-Tolyläther reagierte nur mit zwei Molekülen Brom unter Bildung eines ziemlich beständigen Dibromäthers, aus dem bei Verseifung das bei 117° schm. *Dibrommethyl-p-tolylsulfon* entstand.

Dafs auch Dihalogensubstitute der Sulfoessigsäuren in ihren Halogenanhydriden beständig seien, wurde dadurch erkannt, dafs das bei Einwirkung von Phosphorchlorid auf Phenylsulfoacetsäure entstehende, bei 58° schm. Phenylsulfoacetylchlorid, $CH_2.SO_2C_6H_5.COCl$ bei weiterer Behandlung mit Phosphorchlorid eine krystallinische M., offenbar dessen Dichlorsubstitut, bildete, welches bei Behandlung mit W. unter Abspaltung von $CO_2$ in das bei 56° schm. *Dichlormethylphenylsulfon*, $CHCl_2SO_2C_6H_5$, überging.

Vf. macht sodann auf die Analogien der Sulfocarbonsäuren mit den Ketonsäuren aufmerksam. Die in der vorliegenden Arbeit erwähnten Sulfocarbonsäuren sind den $\beta$-Ketonsäuren analog, insofern die Gruppen $SO_2$ und $CO_2H$ durch die Gruppen Methylen, bezw. Methylmethylen getrennt werden. Sie sind, wie die $\beta$-Ketonsäuren, unbeständig, indem sie, wie diese, der Ketonspaltung, so ihrerseits der Sulfonspaltung unterliegen, und auch im Verhalten gegen Halogene drückt sich diese Analogie aus.

Von den in dieser Arbeit angeführten Verbb. wurden die folgenden im Institute von GROTH gröfstenteils von BRUGNATELLI krystallographisch untersucht.

*Methylphenylsulfon*, monosymmetrisch, a : b : c = 0,8313 : 1 : 0,2948, $\beta$ 87° 50½′, optische Axenebene $\perp$ Symmetrieebene, negative Doppelbrechung. *Monojodphenylsulfon*, monosymmetrisch, a : b : c 1 : 0,7961 : 0,4591, $\beta$ 89° 0′. *Monobrommethylphenylsulfon*, monosymmetrisch, a : b : c 1 : 0,7916 : 0,4497. Optische Axenebene bei dieser u. der vorigen Verb. $\parallel$ Symmetrieebene, negative Doppelbrechung bei beiden. *Methyl-p-tolylsulfon*, monosymmetrisch, a : b : c 2,3792 : 1 : 0,7226, $\beta$ 83° 25′. Optische Axenebene $\perp$ Symmetrieebene, positive Doppelbrechung. *Monojodmethyl-p-tolylsulfon*, monosymmetrisch, a : b : c 1,3290 : 1 : 0,4071, $\beta$ 86° 28½′, optische Axenebene $\parallel$ Symmetrieebene, positive Doppelbrechung. *Monochlormethyl-p-tolylsulfon*, rhombisch, a : b : c 0,6052 : 1 : 0,7851, optische Axenebene (0,10), erste Mittellinie c, positive Doppelbrechung. *Monobrommethyl-p-tolylsulfon*, monosymmetrisch, isomorph mit dem Jodsubstitut, optische Axenebene $\parallel$ 010. *Dichlormethyl-p-tolylsulfon*, rhombisch, a : b : c 0,5323 : 1 : 0,7909, optische Axenebene (001), a erste Mittellinie, negative Doppelbrechung. *Dibrommethyl-p-tolylsulfon*, monosymmetrisch, a : b : c 1,3956 : 1 : 1,1030, $\beta$ 63° 59½′, optische Axenebene, $\perp$ Symmetrieebene. *Benzolsulfinsaures Natrium*, monosymmetrisch, Axenebene $\perp$ Symmetrieebene (vgl. **88.** 179). *Benzylphenylsulfon*, rhombisch, a : b : c 1,4863 : 1 : 0,6741, optische Axenebene (001), a erste Mittellinie, positive Doppelbrechung. *Monochlormethylphenylsulfon*, asymmetrisch. *Diphenylsulfonäthylamin*, asymmetrisch. *Äthylidenchlor-p-tolylsulfon*, rhombisch, a : b : c 0,5202 : 1 : 0,7876, optische Axenebene (100), b erste Mittellinie, negative Doppelbrechung. *Dichlormethylphenylsulfon*, a : b : c 0,9945 : 1 : 1,0934, $\beta$ 88° 32′, optische Axenebene $\perp$ Symmetrieebene, positive Doppelbrechung. *Dibrommethylphenylsulfon*, monosymmetrisch, a : b : c 0,9647 : 1 : 1,0455, $\beta$ 88° 55′, optisches Verhalten wie bei der Chlorverb. *p-Tolylsulfonessigsäure*, asymmetrisch. *Äthylidenbromphenylsulfon*, rhombisch. *Phenylnormalpropylsulfon* (**88.** 280 und 600), monosymmetrisch, a : b : c, 1,1517 : 1 : x, $\beta$ 81° 1′, optische Axenebene (010), erste Mittellinie $\perp$ (001), positive Doppelbrechung. (Jpr. [2.] **40.** 505—64. Braunschweig.) BODLÄNDER.

**Edward Divers** und **Tamemasa Haga**, *Oxyamidosulfonate und deren Umwandlung in Hyponitrite*. Im Gegensatz zu CLAUS und RASCHIG (**88.** 246), welche annehmen, dafs Kaliumamidosulfonat sich mit konz. KOH nach der Gleichung umsetze:

$$HO.NH.SO_2K + KOH = HONH_2 + K_2SO_4,$$

zeigen Vff., dafs es dabei ausschliefslich in Sulfit und Hyponitrit übergeht:

$$2HO.NH.SO_2K + 4KOH = (KON)_2 + 2K_2SO_3 + 4H_2O.$$

Die Umsetzung in $H_2SO_4$ u. Hydroxylamin findet nur bei der Hydrolyse durch eine Säure statt.

Demzufolge findet auch die reduzierende Einw. des Kaliumamidosulfonats auf Kupferhydroxyd nicht unter intermediärem Freiwerden von Hydroxylamin statt, dem dann die reduzierende Wirkung zukäme, sondern nach der Gleichung:
$2HO.NH.SO_3K + 2CuO + 2KOH = K_2SO_3 + K_2SO_4 + Cu_2O + N_2O + 3H_2O$.
Dies wird dadurch bewiesen, daſs nur die Menge Kupferoxyd reduziert wird, die obiger Gleichung entspricht, nicht, wie sonst angenommen werden muſs, die doppelte, und daſs ferner neben Sulfat auch viel Sulfit bei der Rk. auftritt. Nur der nicht substituierte Wasserstoff des Ammoniaks wirkt reduzierend. (LChS. [7/11.*]; ChN. **60**. 268. 29/11. 89; JCh. **55**. 760.) BODLÄNDER.

**W. H. Perkin jr.** und **August Schloesser**, *Diphenylfurfuran.* Durch Behandlung einer ätherischen Lsg. von Benzoylessigsäureäthyläther mit der berechneten Menge Natriumdraht entsteht *Dibenzoylbernsteinsäureäthyläther*, $\begin{matrix} C_6H_5.CO.CH.CO_2.C_2H_5 \\ C_6H_5.CO.CH.CO_2.C_2H_5 \end{matrix}$. Dieser wird durch konz. $H_2SO_4$ in *Diphenylfurfurandicarbonsäureäthyläther* (I) umgewandelt, welcher bei der Verseifung in die *Dicarbonsäure* übergeht. Bei Erhitzung der letzteren auf 250° entsteht *Diphenylfurfuranmonocarbonsäure* (II), welche aus Bzl. in kurzen farblosen, bei 214° schm. Nadeln erhalten wird. Die Monocarbonsäure giebt weder mit Hydroxylamin ein Hydroxim, noch mit Essigsäureanhydrid eine Acetylverb. Durch Bromdampf geht die Säure in das *Tetrabromid*, $C_{17}H_{12}Br_4O_3$, über. Neben der Monocarbonsäure entsteht bei Erhitzung der Dicarbonsäure auf 250° *Diphenylfurfuran* (III), welches aus PAe. in bei 81° schm. Tafeln krystallisiert u. bei hoher Temperatur fast ohne Zers. destilliert; ll. in Bzl. und A., wl. in k. PAe.

I. $\begin{matrix} C_6H_5.C:C.CO_2C_2H_5 \\ O< \quad | \\ C_6H_5.C:C.CO_2C_2H_5 \end{matrix}$,

II. $\begin{matrix} C_6H_5.C:CH \\ O< \quad | \\ C_6H_5.C:C.COOH \end{matrix}$,

III. $\begin{matrix} C_6H_5.C:CH \\ O< \quad | \\ C_6H_5.C:CH \end{matrix}$.

Durch Bromdampf wird es in das *Tetrabromid*, $C_{16}H_{12}Br_4O$, verwandelt; schöne seidenartig glänzende Tafeln vom F. 190°. Wird Diphenylfurfuran mit einem Überschuſs von Natrium in h. alkoh. Lsg. behandelt, so entsteht *Oktohydrodiphenylfurfuran*, $C_{16}H_{20}O$, ein gelbliches Öl vom $K_{110}$. 150—155°. (LChS. [5/12.*]; ChN. **60**. 302—3. 20/12. 89.) BODLÄNDER.

**H. Leplay**, *Über das Verhalten des Kalkes und der Alkalien zu den Zuckerarten.* Nachdem Vf. die invertierende Eigenschaft des W. auf die Saccharose nachgewiesen hatte (in einem vorhergehenden Teile dieser Arbeit, dessen Wiedergabe unsere Quelle für nicht erforderlich hält), stellte derselbe entsprechende Verss. mit Zuckerlsgg. von verschiedenem D. und bei verschiedenen Temperaturen unter Zusatz verschiedener Mengen kaustischen Natrons an. Die zum Vers. angewandte Lsg. enthielt 100 g Zucker im Liter, derselben wurden zugesetzt 50 alkal. Grade kaustisches Natron auf 1 l, d. h. so viel, wie man höchstens in der Rohrzuckermelasse auf 100 g Zucker findet. Die Fl. wurde während 1—52 Stunden gekocht und zu verschiedenen Zeiten untersucht. Aus den Beobachtungen ergiebt sich, daſs Natron den Zucker während 8 Stunden Kochens vor der Inversion geschützt hat, daſs aber von diesem Zeitpunkt an die Einw. beginnt, so daſs die Drehung von 97,2 auf 96,2°, nach 12 Stunden auf 95,5°, nach 16 Stunden auf 93,1°, nach 20 Stunden auf 91,5°, nach 42 auf 75°, nach 54 Stunden auf 40,5° gefallen ist. Bei dem hiermit zu vergleichenden Vers. ohne Natron war die Drehung nach 12 Stunden in Linksdrehung übergegangen und hatte nach 54 Stunden 21,5° links erreicht. Das Natron spielt eine zweifache Rolle, seine Ggw. verhindert die Inversion durch das W., und zugleich wird eine

Veränderung des Zuckers veranlaßt, wodurch die Alkalität gesättigt wird und verschwindet. Es wurden nun weiterhin Verss. mit einer ebensolchen Zuckerlsg. (100 g im l) aber viel weniger Alkali, nämlich mit dem Äquivalent von 30° Gay-Lussac oder von 1,5 Schwefelsäurehydrat und endlich mit noch verminderter Natronmenge (5 alkal. Graden) angestellt, wobei sich ergab, daß die Wirkung von einer Spur Natron auf eine Zuckerlsg. von 10 Volumproz. die gleiche ist, wie die der sechsmal größeren Menge, und in folgendem besteht: Schutz vor der Inversion durch das W., Verschwinden oder teilweise Neutralisation des Natrons, Verschwinden einer gewissen Menge Zucker oder doch eines Teiles seines Drehungsvermögens, Unveränderlichkeit der durch Cu nach der Inversion nachweisbaren Zuckermenge, Abwesenheit reduzierender Stoffe, wenn das Kochen in dem Augenblick unterbrochen wird, wenn die Alkalität verschwunden ist. Bei längerer Fortsetzung desselben würde dann jedenfalls die Inversion durch W. aufgetreten sein.

In ähnlicher Weise wurde die Wirkung eines Kalkzusatzes zu den Zuckerlsgg. der Prüfung unterworfen (1,142 g CaO pro l). Es wird die Inversion durch W. selbst bei 48 Stunden langem Kochen vollständig verhindert, auch sonst ist die Wirkung derjenigen des Natrons gleich, jedoch eine viel schwächere, ein Teil des Kalks wird neutralisiert, ein Teil des Zuckers verliert das Drehungsvermögen, aber es entsteht keine reduzierende Substanz. Dies entspricht den Erfahrungen in der Zuckerfabrikation und besonders der Raffinerie, namentlich wenn die Prodd. Glykose enthalten. Zusatz von Kalk (wie er zur Bekämpfung üblich ist) bewirkt in diesen Fällen die Entstehung einer Säure, welche den Kalk vollkommen neutralisiert und seine vor Inversion durch das W. schützende Kraft aufhebt. Die gebildeten Kalksalze bewirken Fettkochen und mangelhafte, nicht ausgiebige Krystallisation. Vf. hat daher schon vor langer Zeit empfohlen, Natron an Stelle des Kalkes anzuwenden, da die Salze, welche durch Einw. des Natrons auf die Glykose entstehen, weniger zähflüssig sind und die Krystallisation weniger schädigen, als die entsprechenden Kalksalze. Unbedingt notwendig ist dieser Ersatz des Kalkes durch Natron, wenn die Melassen osmosiert werden sollen.

Das Auftreten und die Vermehrung der Glykose hat Vf. ebenso wie den Einfluß des Kalkes öfter bei den Raffineriearbeiten beobachtet und verfolgt und giebt ein Beispiel, aus welchem man die Vermehrung der Glykose trotz der Bekämpfung mittels Kalk ersehen kann. Dabei kam ein Fall vor, der dem Vf. einen Einblick in die Untersuchungsweise der Raffinerien verschaffte, bei welcher nur auf die Glykose und niemals auf deren Abkömmlinge geachtet wird. So kann es vorkommen, daß Glykosebildung fortschreitet, ohne daß jemand etwas merkt, weil die entstehende Glykose fortwährend in ihre Abkömmlinge übergeführt wird, die vorhandene und nachweisbare Glykose aber konstant bleibt, weil sich Neubildung und Verschwinden kompensieren. Hieraus folgt die Wichtigkeit der Bestimmung dieser Abkömmlinge, welche aber, nach den Veröffentlichungen zu urteilen, niemals vorgenommen wird. Vf. untersucht nun, um dieser wichtigen Frage näher zu treten, die Wirkung des Kalkes auf den Invertzucker. Hieraus sind nun folgende, die Raffineriesirupe, welche schon gewisse Mengen reduzierender Zucker enthalten, betreffende Thatsachen abzuleiten. Wenn der Kalk zu einem, krystallisierbaren und reduzierenden Zucker enthaltenden Sirup zugesetzt wird, so l. er sich anfangs auf und verschwindet dann nach und nach ganz je nach der im Verhältnis zu den reduzierenden Zuckern angewandten Menge. Dabei bilden sich l. Kalksalze, deren Menge im Verhältnis zur angewandte Kalkmenge und zu derjenigen der zerstörten Glykose steht. Die zerstörende Wirkung trifft zuerst die Lävulose. Die Kalksalze haben kein Drehungsvermögen, reduzieren aber die Cu-Lsg., obwohl weniger stark als die Glykose. Dieses Verhältnis vermindert sich mit der Vermehrung des Kalkzusatzes, und es kann sogar die reduzierende Kraft der Glykoseabkömmlinge vollständig Null werden. Diese

Thatsachen finden in der Entstehung der Glucinsäure (mit Reduktionsvermögen) und der Melassin- und Apoglucinsäure (ohne Reduktionsvermögen) ihre Erklärung. Die Ggw. dieser Abkömmlinge deutet immer darauf hin, dafs etwas Rohrzucker sich in Glykose verwandelt hat, wodurch Verluste in der Raffinerie entstehen, welche nicht genau festgestellt werden können. Die Abwesenheit von Glykose und Glykoseabkömmlingen gestattet nicht den Schlufs, dafs keine Veränderung des Zuckers stattgefunden habe, aber aus der Anwesenheit von Kalksalzen ist auf diese Veränderung zu schliefsen, und wenn auch aus deren Menge eine Berechnung auf den veränderten Zucker nicht zulässig ist, so kann man doch sagen, dafs je mehr Zucker verloren wird, je mehr solcher Salze vorhanden sind. (ZRüb. 1889. 1017—26. Nov. 89.) SACHSSE.

**C. Scheibler** und **H. Mittelmeier**, *Zur Kenntnis der Melitriose und Melibiose.* Vff. haben kürzlich gezeigt (**89**. II. 421), dafs die Spaltung der Melitriose mittelst Säuren in zwei Phasen erfolgt, und ähnliche, wenn auch nicht so vollständige Beobachtungen sind später von TOLLENS (**89**. II. 971) mitgeteilt worden. Dagegen hat sich TOLLENS gegen die Bezeichnung des fraglichen Zuckers als Melitriose ausgesprochen, wofür er Raffinose beibehalten wissen will. Die eigentliche Melitriose, d. h. BERTHELOT's Melitose, sei nach dessen letzten Mitteilungen (**86**. 835) eine Verb. von Raffinose mit Eukalyn. Vff. zeigen nun im folgenden, dafs diese Auffassung irrtümlich ist, und dafs BERTHELOT's Melitose in der That identisch ist mit Raffinose. Das Eukalyn BERTHELOT's ist nichts weiter als die Melibiose der Vff., d. h. der durch käufliche Hefe unvergorene Rest der Melitriose. Übrigens sind ganz neuerdings, jedenfalls später als Vff., auch BERTHELOT und LOISEAU (vgl. **89**. II. 869) zu ähnlichen Anschauungen wie Vff. gelangt.

Was die Konstitution der Melibiose und Melitriose anlangt, so beschränken sich Vff. darauf, vorläufig den Weg anzugeben, welchen sie eingeschlagen haben, um nachzuweisen, welcher der beiden Glykosereste der Melibiose die Aldehydgruppe enthält. Reduziert man die Melibiose mit Na-Amalgam, so wird dadurch die Bindung zwischen den Glykoseresten nicht gelöst. Die neue Verb., die man Melibiotit nennen kann, kann man sich aus einem Mannit und einer Glykose entstanden denken. Sie wurde zunächst nur als gelber Sirup erhalten. Vff. haben indes festgestellt, dafs durch Inversion derselben mit verd. Schwefelsäure nur eine Art von Glykose entsteht, und zwar Galaktose, denn die neutralisierte Inversionsfl. giebt mit essigsaurem Phenylhydrazin nur eine Art von Osazon, welches sich in jeder Beziehung genau wie Phenylgalaktosazon verhält. Aus diesem Resultate läfst sich schliefsen, dafs die unveränderte Aldehydgruppe der Melibiose, welche durch Reduktion in eine Alkoholgruppe umgewandelt wurde, nicht dem Galaktoserest, sondern dem Dextroserest angehören mufs. Aus der Bildung der Melibiose aus Melitriose folgt dann weiter, dafs in der Formel der letzteren der Dextroserest der mittelständige ist. Die Art der Bindung zwischen dem Lävulose- und Dextroserest hat jedenfalls grofse Ähnlichkeit mit der Bindung derselben im Rohrzucker, dagegen ist die Bindung zwischen dem Dextrose- und Galaktosereste der Bindung im Milchzucker zu vergleichen. Nach E. FISCHER ist im Milchzucker die Aldehydgruppe der Galaktose mit zwei Alkoholgruppen der Dextrose unter Wasseraustritt zusammengetreten, eine Ansicht, die auch für die Melibiose am wahrscheinlichsten sein wird. Die Verschiedenheit des Milchzuckers von der Melibiose wird auf die Verschiedenheit der Bindung der Carbinolgruppen der Dextrose, welche mit der Aldehydgruppe der Galaktose unter Anhydridbildung in Rk. getreten sind, zurückzuführen sein. (B. **22**. 3118—24. 3/12. 89.) SACHSSE.

**Alekhine**, *Untersuchung über die Melezitose.* Diese Zuckerart kommt bekanntlich vor in der Manna von Briançon und in Terenjabin, einem Exsudate von Alhagi Maurorum. Von letzterem Prod. hatte Vf. zwei Proben zu seiner Verfügung, von welchen die eine aus Turkestan, die andere aus Taschkent stammte. Die Dar-

stellung der Melezitose aus diesem Material war einfach und beschränkte sich auf Ausziehen desselben mit w. W., Filtrieren und Krystallisieren der eingeengten Filtrate. Die Krystalle gehörten dem rhombischen System an und hatten die Zus. $C_{18}H_{32}O_{16} + 2H_2O$, während VILLIERS $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ angegeben hat, was aber mit dem von ihm gefundenen Wassergehalte selbst nicht stimmt. Wasserfreie Melezitose schm. bei 146—148°. Man erhält dieselbe in Krystallen, durch Behandlung einer konz. wss. Lsg. mit absolutem A., oder durch Abkühlen einer sd. bereiteten alkoh. Lsg. von Melezitose. $D_{17,5}$. der wasserfreien Krystalle 1,54. Unter Umständen erhält man auch Krystalle, deren Zus. $C_{18}H_{32}O_{16} + H_2O$ entspricht, wobei allerdings dahingestellt bleibt, ob hier wirklich ein Monohydrat oder ein Gemenge des Dihydrats mit dem Anhydrid vorliegt. Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich 1 Teil Melezitose in $2^1/_2$ Teilen W., während bei 100° 1 Teil W. 3 Teile Melezitose auflöst.

Das spezifische Rotationsvermögen vermindert sich mit der Verminderung der Konzentration, für die wasserfreie Melezitose kann man es durch die Formel $\alpha_D = +83° + 0{,}07014\ p$ ausdrücken, wo p die Anzahl Gramme ist, welche in 100 g der Lsg. gelöst sind. Durch Einw. verd. Säuren in der Wärme oder konz. Säuren in der Kälte sinkt das Rotationsvermögen, bis es dem der Dextrose nahezu gleich geworden ist. Man darf daher die Dextrose als letztes Umwandlungsprod. ansehen. Indes geht der ganze Prozeſs deutlich in zwei Phasen vor sich, während beim Beginne der Säurewirkung ein rasches Sinken der Drehung zu beobachten ist, verlangsamt sich dasselbe zuletzt auſserordentlich.

Nicht mit Säuren behandelte Melezitose ist nicht gärungsfähig. Nach der Behandlung tritt ebenso schnell Gärung ein, wie mit Dextrose, aber die entwickelte $CO_2$ entspricht nur 85—90° der Melezitose. Es beruht dies jedenfalls auf der Entstehung nicht gärungsfähiger Prodd. aus derselben durch Einw. der Säure und der Wärme während der Umwandlung.

Die chemische Unters. des Umwandlungsprod. der Melezitose durch Säuren ergab in Übereinstimmung mit den obigen Resultaten nur die Anwesenheit von Dextrose. Unterbricht man aber die Einw. der Säure nach der ersten Phase (s. o.), so erhält man ein anderes Zersetzungprod., welches man aus der von Säure befreiten Fl. durch A. fällen kann. Dasselbe stellt eine weiſse, amorphe, sehr hygroskopische M. dar, deren Zus. $C_{12}H_{22}O_{11}$ ist. Dieselbe schm. bei 65—70°, ist in absolutem A. ganz unl., wird aber von Methylalkohol und W. in allen Verhältnissen gelöst. Das Rotationsvermögen dieser Substanz hängt gleichfalls von der Konzentration ab, aber im umgekehrten Verhältnisse, es steigt, während diese fällt. Für Lsgg., welche 30—35 % enthalten, schwankt $\alpha_D$ zwischen + 65 bis + 68° ungefähr. Das Reduktionsvermögen ist etwa das halbe der Dextrose. Die Umwandlung der Substanz in Dextrose geht langsam und nur in der Wärme vor sich, wobei sekundäre Zersetzungprodd. entstehen. Vf. konnte ferner mit dieser Saccharose eine Phenylhydrazinverb. und eine Na-Verb., $C_{12}H_{21}O_{11}Na$, darstellen. Mit Anspielung auf den Abstammungsort der Manna (Turkestan) bezeichnet Vf. diese Verb. als *Turanose*.

Die Melezitose giebt mit Chloriden der Alkalien keine krystallinischen Verbb., mit Phenylhydrazin entsteht eine Verb., welche, je nach Umständen etwas schwankend, bei ungefähr 172° schm. Das charakteristischste Prod. ist die Acetylverb., welche man auf die übliche Weise erhält. Es ist eine *Endekaacetylmelezitose*, $C_{18}H_{21}O_{16}(C_2H_3O)_{11}$, deren Formel auch nach der RAOULT'schen Methode festgestellt wurde. Dieselbe ist in W. unl., löst sich aber leicht in A., Bzl. und Essigäther und wird namentlich aus dem letzteren Lösungsmittel, vermischt mit A., in sehr schönen glänzenden Krystallen gewonnen. Dieselben sind monokline Prismen, F. 117°, D. 1,32, $\alpha_D$ in Bzllsg. bei $t = 20° = +110{,}44°$. Das Acetylderivat hat einen bitteren Geschmack und reduziert alk. Cu-Lsg. nicht. (An. [6.] **18**. 532—51. Dezember [Mai] 89. Moskau, Laborat. von MARKOVNIKOFF.) SACHSSE.

**Maquenne**, *Über einen neuen Zucker mit aromatischem Kerne.* Man kennt bis jetzt zwei mit dem Benzol in Beziehung stehende Zuckerarten, den Inosit und den Quercit. Es war vorauszusehen, dafs beide nicht die einzigen mit der aromatischen Reihe verwandten Zucker bleiben würden. Man findet jetzt im Handel unter dem Namen Pinit einen Zucker, welcher aus dem Harze von Pinus lambertiana von Nebraska abstammt. Nach den meisten Eigenschaften gleicht diese Substanz dem Pinit von BERTHELOT, aber sie unterscheidet sich von demselben durch höheres Rotationsvermögen und stellt somit eine besondere Spezies dar, welche als $\beta$-Pinit bezeichnet werden soll. Der $\beta$-Pinit schm. bei 186—187° und hat roh (d. h. wie er als Handelsware vorliegt) ein $\alpha_D = 64{,}36°$, während die aus A. umkrystallisierte Substanz $\alpha_D = 65{,}51°$ zeigt. Diese Eigenschaften sind genau die des Sennits, u. wahrscheinlich sind daher beide Substanzen identisch, wie Vf. noch genauer prüfen will. Die Analyse führte zu einer zwischen $C_7H_{14}O_6$ und $C_8H_{16}O_7$ liegenden Formel. Beim Erhitzen mit rauchender HJ zers. sich der $\beta$-Pinit unter lebhafter Entwickelung von Jodmethyl, er stellt also einen Methyläther dar. Fügt man dem eingedampften Reste nach Verjagung des Jodmethyls etwas A. hinzu, so wird derselbe krystallinisch. Dieses Prod. besteht aus einem bei 246° schm., in W. sll. Zucker von der Formel der Glykosen, $C_6H_{12}O_6$. Dampft man dasselbe mit Salpetersäure ein, so erhält man einen weifsen Rückstand, welcher in Berührung mit einer Na-Carbonatlsg. in schwachem A. augenblicklich metallglänzende Krystalle giebt. Zur Identifizierung dieses Salzes überzeugte sich Vf., dafs es sich durch Einw. von HCl in Tetraoxychinon umwandelt und mit $BaCl_2$ einen roten Nd. giebt. Das Spaltungsprod. des $\beta$-Pinits durch HJ ist somit unzweifelhaft ein Derivat der aromatischen Reihe und ein Isomeres des Inosits. Vf. schlägt vor, dasselbe bis auf weiteres $\beta$-Inosit zu nennen. Es war von Interesse, mit diesen Resultaten das Verhalten des wahren Pinits gegen HJ zu vergleichen. Derselbe verwandelt sich ebenfalls in einen bei 245° schm. Zucker, welcher alle Eigenschaften des $\beta$-Inosits zeigt. (Cr. **109**. 812—14. [25/11.* 89].) SACHSSE.

**L. Grimbert**, *Untersuchung verschiedener zuckerhaltiger Dattelextrakte.* Unter den durch die Industriegesellschaft von Batna in der algierschen Abteilung zu Paris ausgestellten Produkten befanden sich ein Sirup und ein Honig von Datteln. Gewisse weiche Datteln, von der Art, welche man „Gharz" nennt, geben einen Saft, welcher nicht gärt, sobald man ihn ablaufen läfst. Der aus diesem Safte gewonnene Sirup ist braun und enthält 29,72% Glykose, 22,13% Lävulose, 2,85% Pektinstoffen und 1,38% Asche. Der Honig, welcher daraus dargestellt wird, besteht aus 39,34% Glykose, 32,46% Lävulose, 3,35% Pektinstoffen und 1,55% Asche. Der aus dem Dattelhonig auskrystallisierte Zucker erwies sich als ein Gemenge von 83,40% Glykose, 11,05% Lävulose u. 0,75% Asche. (JPCh. [5.] **20**. 485—86. 1/12. 89.) PROSK.

**W. Hoffmeister**, *Die Cellulose und ihre Formen.* Über diesen Gegenstand hat Vf. bereits im vorigen Jahre (**88**. 1211. 1426) Arbeiten veröffentlicht, ferner brachte dieses Blatt (**89**. II. 721) ein Originalreferat des Vf.'s über einen von ihm in Heidelberg bei der Naturforscherversammlung gehaltenen Vortrag, dessen Gegenstand nunmehr in ausführlicher Mitteilung vorliegt. Danach wendet Vf. für seine Unters. der Cellulose zwei Methoden an, bei der einen wird die Rohcellulose mit einem Chlorgemisch behandelt, bei der zweiten nach gewisser Vorbehandlung mit Kupferoxydammoniak. Was die erstere Methode anlangt, so bespricht Vf. in unserer jetzigen Quelle ihre Bedeutung für seine speziellen Zwecke (Darst. der löslichen Cellulosen), ihre Bedeutung als allgemein anwendbare quantitative Methode (die er verneint) und das Verhältnis zwischen ihr u. anderen quantitativen Methoden (WEENDER Methode und SCHULZE'sche Reagens). Ref. glaubt, dafs diese Punkte bereits in dem oben zitierten Originalreferat des Vf.'s hinreichend besprochen sind, dagegen verweist Vf. in dem letzteren bez. der zweiten Methode auf die Originalabhandlung, weshalb näher

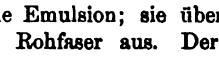
auf diese Reindarstellung der Cellulose aus ihrer Lsg. in Kupferoxydammoniak nach Auslösung (Aufschliefsen) der ihre Löslichkeit hindernden (inkrustierenden) Substanzen einzugehen ist. Vf. hat schon in seiner ersten Arbeit angegeben, dafs es gelingt, durch Anwendung kalter HCl und h. Ammoniaks die inkrustierenden Substanzen zu entfernen, derart, dafs sämtliche Cellulose in Kupferoxydammoniak l. wird u. quantitativ und rein gewonnen werden kann. Aus gewissen Gründen hat indes Vf. auf die Anwendung der Salzsäure verzichtet und dafür den Eisessig angewandt, durch welchen keine Form l. Cellulose in der Kälte verändert wird. Erst beim Erwärmen tritt wenig unter 100° Zuckerbildung ein, und es scheint sonach die Einw. des Eisessigs bei 88—92° unbedenklich. Stärke l. sich bei der angegebenen Temperatur in Eisessig auch nach lang anhaltender Einw. nicht. Setzt man aber dem Eisessig einen Tropfen HCl auf 20 ccm zu, so l. sich die Stärke in 2—3 Stunden. Cellulose aus 1%iger Natronlauge erhalten, giebt, auf gleiche Weise behandelt, kaum qualitativ nachweisbare Spuren von Zucker. Bei Anwendung von stärkemehlhaltigen Substanzen digeriert man dieselben mit 5 Tln. Eisessig, dem man auf je 20 ccm einen Tropfen konz. HCl zugesetzt hat, einige Stunden bei 86—90°. Stärke l. sich auf, Cellulose nicht oder doch nur spurenweise. Dann digeriert man mit $NH_3$ und wäscht aus. Nach dieser Behandlung ist der weitaus gröfste Teil der Cellulose bei den lockeren Pflanzenstoffen, welche Stärke enthalten, in Kupferoxydammoniak löslich geworden. Ähnlich ist die Behandlung verholzter Pflanzenstoffe. Dieselben werden, gut zerkleinert u. entfettet, mit mindestens der fünffachen Menge Eisessig, bei 80—92° digeriert (ohne Zusatz von HCl). Die genaue Zeitdauer der Digestion läfst sich nicht angeben. Nach Behandlung mit $NH_3$ wird mit Kupferoxydammoniak ausgezogen. Auch diese Methode ist für die gewöhnlichen praktischen Zwecke der Cellulosebestimmung in Futterstoffen zu umständlich und zeitraubend.

Das Chlorgemisch ist brauchbar zur annähernden Bestimmung der Gesamtcellulose als Rohcellulose, zur Darstellung derselben zum Zweck der Gewinnung u. Bestimmung (letztere ebenfalls annähernd) der l. u. unl. Formen. Zur Bestimmung der Cellulose in Analysen von Futterstoffen für praktische Zwecke ist sie unbrauchbar. Das Aufschliefsverfahren gestattet eine annähernd quantitative Reindarstellung und Bestimmung der Gesamtcellulose, selbstverständlich ebenfalls die weitere Trennung derselben. Für praktische Zwecke ist es unbrauchbar. Die WEENDER-Methode ist unter allen Umständen beizubehalten, das SCHULZE'sche Verfahren dagegen unzweckmäfsig. Das Aufschliefsverfahren gestattet, Stoffe zu gewinnen, welche mit den inkrustierenden Substanzen in innigster Beziehung stehen. Die Unterss. zeigen, dafs die löslichen Formen der Cellulose in allen bisher untersuchten Pflanzenteilen u. zu jeder Zeit vorhanden sind, dafs aber die Quantität nach ihrer gröfseren oder geringeren Löslichkeit aus der ursprünglichen Pflanzensubstanz abhängig ist von der gröfseren oder geringeren Durchdringung der Cellulose durch die inkrustierende Substanz oder auch dem teilweisen Fehlen derselben.

Weitere Unterss. wurden unternommen, um die Fragen zu beantworten: Sind die l. Formen zu jeder Zeit der Vegetationsperiode und in allen Teilen der Pflanze vorhanden, und lassen sich Unterschiede in den relativen Mengenverhältnissen während der verschiedenen Entwickelungsperioden nachweisen. Die Unters. an Klee u. Gerste vorgenommen, bejahte die erste Frage, so dafs der Schlufs, dafs die l. Formen immer u. überall in der Pflanzenwelt vorkommen, mehr als wahrscheinlich ist. Der relative Gehalt an l. Cellulose (5% Natronlauge) nimmt während der Vegetationszeit erheblich zu. Es tritt dies deutlich hervor bei sämtlichen Teilen beider Pflanzen, aufser bei den Samen der Gerste, bei denen die Resultate unsicher scheinen. Ganz besonders zeigt sich die Zunahme bei den am meisten verholzten Stengelteilen beider Pflanzen, weil wahrscheinlich häufig die Bildung, resp. Anreicherung dieser Stoffe parallel gehen kann mit der Entwickelung der inkrustierenden Substanzen. Von

letzteren hat Vf. mehrere in amorphem Zustande dargestellt (durch Ausziehen mit Eisessig u. Ammoniak) und behält sich deren Untersuchung vor. (LJa. **18**. 767—84.) SACHSSE.

**C. F. Cross** und **E. J. Bevan**, *Bestandteile der Flachsfaser*. Die Faser verliert bei Erschöpfung mit h. A. 3—4% ihres Gewichtes. Aus der Lsg. scheidet sich beim Erkalten ein grünlich weifses Harz aus, welches bei Verseifung mit alkoh. Natron Cerylalkohol und eine ölige ketonartige Substanz liefert. Das Filtrat von dem Harze hinterläfst bei der Verdunstung einen grünen öligen Rückstand, aus dem ebenfalls Cerylalkohol und das ölige Keton, aufserdem aber ein Gemisch von schlecht charakterisierten inaktiven Verbb. hergestellt wurde, die bei der Verseifung Ketone lieferten. Die Ketone haben den charakteristischen Geruch des Rohflachses und geben mit W. eine Emulsion; sie üben sicher einen grofsen Einfluſs bei der nassen Verarbeitung der Rohfaser aus. Der Rückstand bei der Behandlung mit alkoh. Kali wurde mit konz. Alkalien gekocht, und es entstanden daraus neben ungelösten Prodd. zwei Fettsäuren, deren eine Cerotinsäure ist. Die Pektinsäure aus den mit der Cellulose in der Faser verbundenen Stoffen wurde durch Oxydation mit $HNO_3$, D. 1,15, in Mucinsäure verwandelt. Reine Cellulose läfst sich nur schwierig aus dem Flachs isolieren; sie reduziert Silbernitrat nicht und geht bei Oxydation mit Permanganat in alkal. Lsg. in Oxycellulose, Oxalsäure und saure Körper über, aus denen bei Verseifung mit Säuren Furfurol erhalten wurde. (LChS. [21/11.*]; ChN. **60**. 280. 6/12. 89.) BODLÄNDER.

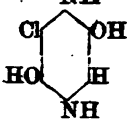
**F. Stanley Kipping** und **W. H. Perkin jr.** *Phenylhexamethylenderivate.* Beim Kochen von *Phenyldehydrohexoncarbonsäure*,  , u. W. entsteht $CO_2$ und *Benzoylbutylalkohol*, $C_6H_5—CO—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—OH$; grofse, bei 40—41° schm. Tafeln. Die Verb. ist an der Luft beständig, wird aber, über $H_2SO_4$ aufbewahrt, in ölige Tropfen von *Phenyldehydrohexon* verwandelt. Durch Einw. von Benzoylbutylalkohol auf salzsaures Hydroxylamin in Ggw. eines Überschusses an alkoh. Kali entsteht das *Hydroxim*, $C_6H_5—C(NOH)—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—OH$, welches aus Bzl. in farblosen, kleinen, bei 56—57° schm. Tafeln krystallisiert. Läfst man einen Überschufs von Natriumamalgam auf eine verd. alkoh. Lsg. des Benzoylbutylalkohols wirken, so wird das *Phenylpentylenglykol*, $C_6H_5—CH(OH)—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—OH$, gebildet; farblose, bei 54° schm. Nadeln, ll. in Ä., A., Bzl. und h. W., wl. in PAe. Dessen *Bromid*, $C_6H_5—CHBr—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—Br$, wird am besten durch Einw. von Phosphorpentabromid auf die Lsg. des Glykols in Chlf. in Form eines etwas bräunlich gefärbten, unangenehm riechenden in W. unl. Öles erhalten; es wird durch Natriummalonsäureester in den Äthyläther der *Phenylhexamethylendicarbonsäure*, $\begin{matrix}CH_2—CH_2—CH—C_6H_5\\ CH_2—CH_2—C.(CO_2C_2H_5)_2\end{matrix}$, verwandelt. Erhitzt man die aus diesem Ä. enthaltene ölige Säure auf 180—200°, so entsteht *Phenylhexamethylenmonocarbonsäure*, $\begin{matrix}CH_2—CH_2—CH—C_6H_5\\ CH_2—CH_2—CH—COOH\end{matrix}$. Die Säure wird durch Überführung in das Bariumsalz und darauf in das Ammonsalz gereinigt u. krystallisiert aus PAe. in kurzen, dicken, bei 104—105° schm. Säulen; ll. in Ä., A., Chlf., Aceton, zl. in PAe., wl. in W.

Beim Kochen einer alkoh. Lsg. von Phenylpentylendibromid und Natriumacetessigäther entsteht der *Äthyläther der Acetylphenylhexamethylencarbonsäure*, $\begin{matrix}CH_2—CH_2—CH—C_6H_5\\ CH_2—CH_2—C(CO.CH_3)CO_2C_2H_5\end{matrix}$. Bei der Verseifung entsteht die bei 104—105° schm., oben beschriebene Phenylhexamethylenmonocarbonsäure und *Phenylhexa-*

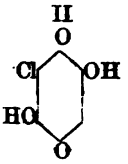
*methylenmethylketon*, $\begin{matrix}CH_2-CH_2-CH-C_6H_5\\ CH_2-CH_2-CH-CO-CH_3\end{matrix}$; farblose, bei 78—79° schmelzende Nadeln, $K_{40}$. 187—190°. Mit Hydroxylamin entsteht dessen Hydroxim, ein dickes Öl, welches nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. (LChS. [5/12.*]; ChN. **60**. 302. 20/12. 89.) BODLÄNDER.

**Fr. Kehrmann**, *Über die Einwirkung von Alkalien u. Ammoniak auf halogensubstituierte Chinone.* III. **Fr. Kehrmann u. W. Tiesler**, *Über einige Derivate des m-Dichlorchinons.* Das m-Dichlorphenol wurde durch Behandlung von symmetrischem Trichlorphenol mit Chromsäure in eisessigsaurer Lsg. gewonnen; dasselbe hat F. 121°, das Hydrochinon F. 164°, das Diacetylderivat F. 98°. Bei Behandlung der alkohol. Lsg. des Chinons mit alkohol. $NH_3$ entsteht ein *Chlordioxychinondiimid* von Formel I; dasselbe krystallisiert aus sdd. Eisessig in bronzefarbenen, glänzenden, dünnen, blättrigen Krystallen, die, ohne zu schm., bei 258—260° unter teilweiser Verkohlung sublimieren; unl. in k. W. u. k. A., wl. in h. A. u. k. Eisessig, ll. in h. Eisessig. In ätzenden Alkalien ist der Körper mit gelblichbrauner Farbe ll., beim Kochen färbt sich die Lsg. karminrot und erstarrt unter reichlicher Entwickelung von $NH_3$ zu einem Krystallbrei eines roten Kalisalzes, welches von KEHRMANN früher irrtümlich für Kaliumchloranilat gehalten worden war. Die Verb. ist das Kalisalz des *Monochlor-p-dioxychinons*, Formel II; dasselbe bildet gelbrote, grofse, blättrige Krystalle, zl. in k., ll. in h. W., sll. in in A. u. Ä., bei 270° schm. es unter Zers. Das Kalisalz bildet dunkelrote, prismatische Krystalle u. ist in k. W. sll.

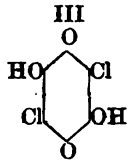
I



II

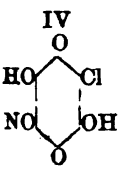


III

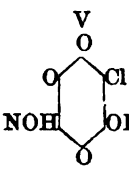


Leitet man zu einer mit HCl angesäuerten Lsg. eines Salzes des Monochlordioxychinons mit $CO_2$ verd. Chlorgas, so entsteht *Chloranilsäure*, Formel III; dadurch ist die Struktur des Chlordioxychinons als Paraderivat bewiesen. Durch Einw. von Brom auf Chlordioxychinon wird *Bromchloranilsäure*, durch Einw. von Jod *Jodchloranilsäure*, $C_6O_2(OH)_2JCl$, gebildet; dieselbe zers. sich bei 275° plötzlich unter Feuererscheinung. Läfst man Kaliumnitrit auf eine mit Essigsäure angesäuerte Lsg. des Chlordioxychinonkaliums einwirken, so entsteht das Kalisalz der *Nitrosochloranilsäure* von Formel IV oder V. Das Salz bildet in k. W. wl. dunkelbraune Körner; bei Reduktion mit Zinnchlorür entsteht *Amidochlortetroxybenzol*, bei vorsichtiger Oxydation mit $HNO_3$ die *Nitrochloranilsäure*, Formel IV. Bequemer erhält man dieselbe beim Eintragen von Chlordioxychinonkalium in rauchende $HNO_3$. Ihr Kaliumsalz bildet rotgelbe, glänzende, prismatische, in k. W. wl., in h. W. ll. Krystalle. Die Säure ist identisch mit einer von L. SCHMIDT unter Leitung von NIETZKI als Nebenprod. bei der Behandlung von Chloranil mit $KNO_2$ neben Nitranilsäure gewonnenen Verb.

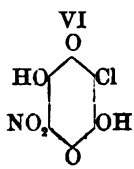
IV



V

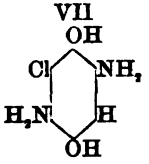
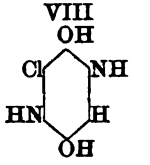
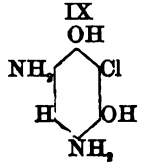
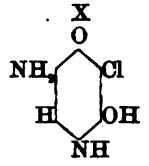


VI



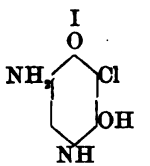
Bei Reduktion des Chlordioxychinondiimids mit Zinnchlorür entsteht das Chlorhydrat des *Monochlor-p-diamidohydrochinons*, $C_6HCl(OH)_2(NH_2HCl)_2$; die freie Base geht bei der Darst. sofort in das zur Darst. des Diamidochlorhydrochinons dienende Imid über. Die Base und das Imid, Formel VII und VIII sind verschieden von dem symmetrischen Chlordiamidoresorcin IX und dessen Oxydationsprod. X (vergl. Fr. KEHRMANN nachstehendes Referat).

Ihre Stickstoffatome haben demnach nicht m-Stellung. Beim Kochen des Chlorhydrats mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bildet sich das bei 255° schm. *Tetracetyl-p-diamidochlorhydrochinon*. Aus diesem geht beim Lösen in Alkalien und Oxydation mit Eisenchlorid das *Monochlor-p-diacetamidochinon* hervor, F. 225°, welches beim Schütteln mit Zinnchlorür zu dem bei 300° schm. *Monochlor-p-diacetamidohydrochinon* reduziert wird.

VII  VIII  IX  X 

Die Umwandlung von Tetraacetyldiamidohydrochinon in Diacetamido-p-chinon beweist, daſs in ersterer Verb. zwei Oxacetylgruppen in p-Stellung stehen; da der Übergang des Chlordioxychinondiimids in Chlor-p-dioxychinon dafür spricht, daſs in ersterer Verb. die stickstoff- u. sauerstoffhaltigen Gruppen eine symmetrische Stellung einnehmen, so folgt, daſs auch die stickstoffhaltigen Gruppen sich in p-Stellung befinden. (Jpr. [2.] **40**. 480—94. Freiburg i. Br.) BODLÄNDER.

**Fr. Kehrmann**, *Über einige Derivate des symmetrischen Dinitroresorcins*. Nach dem von NIETZKI u. SCHMIDT (**88**. 1381) angegebenen Verfahren wurde das Chlordioxychinon (vgl. KEHRMANN, vorstehendes Referat) synthetisch aus Chlordinitroresorcin dargestellt. Letzteres wurde durch Behandlung der eisessigsauren Lsg. von TYPKE's Dinitroresorcin mit Chlor gewonnen; hellgelbe, glasglänzende Prismen vom F. 181—182°. Durch Reduktion mit Zinnchlorür entstand ein Zinndoppelsalz des Chlordiamidoresorcins und aus diesem durch Schütteln der ammoniakalischen Lsg. mit Luft das Chloramidooxychinonimid von Formel I; dasselbe bildet mit Säuren und Alkalien Salze und unterscheidet sich dadurch, wie durch seine übrigen Eigenschaften deutlich von dem vom Vf. (vgl. vorstehendes Referat) beschriebenen Oxydationsprod. des Chlordiamidohydrochinons, dem Chlordioxychinondiimid. Beide Isomere liefern aber das gleiche Chlordioxychinon; dasselbe entsteht aus dem Chloramidooxychinonimid beim Erhitzen seiner alk. Lsg., Fällen der entstandenen Kaliverb. des Chinons mit A. und Ansäuern von dessen wssr. Lsg. mit konz. HCl. (Jpr. [2.] **88**. 494—97. Freiburg i. Br. BODL.

I 

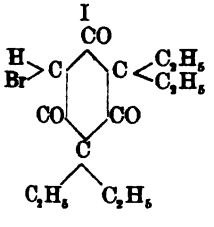
**J. Herzig** und **S. Zeisel**, *Neue Beobachtungen über Bindungswechsel bei Phenolen. IV. Desmotrope Bromteträthylphoroglucine* (vgl. **89**. II. 71). Wie Vff. (**88**. 1503) gezeigt haben, setzt sich Teträthylphloroglucin in der Kälte sofort mit einem Molekül Brom unter Abspaltung von HBr zu *Monobromteträthylphloroglucin*, $C_6HBr(C_2H_5)_4O_3$ um. Dieses Prod. ist aber kein einheitliches, sondern besteht aus zwei isomeren Körpern, $\alpha$- und $\beta$-Bromteträthylphloroglucin. Aus warmem PAe. krystallisiert zuerst in groſsen Krystallen das $\alpha$-, dann ein Gemisch dieses mit dem $\beta$- und schlieſslich das $\beta$-Bromteträthylphloroglucin aus. Beide Verbb. sind farblos, haben verschiedene Löslichkeit in Chlf. und PAe., sind ll. in A. und Ä. Die $\alpha$-Verb., F. 85—88°, krystallisiert (HOCKAUF) in rhombischen Krystallen ($a:b:c = 1{,}0029:1:1{,}3749$), die aber vielleicht auch als tetragonale von trapezoedrischer Hemiëdrie mit dem Axenverhältnis 1 : 0,9910 aufgefaſst werden könnten. Zirkularpolarisation konnte nicht nachgewiesen werden. Die $\beta$-Verb., F. 115—118°, bildet Nadeln, die krystallographisch nicht bestimmt werden konnten. Läſst man die $\alpha$-Verb. kurze Zeit in Natron- oder Kalilauge gelöst stehen und säuert mit HCl an, so fällt die $\beta$-Verb., und diese geht in indifferenten Lösungsmitteln wie Benzin leicht

und vollkommen in die $\alpha$-Verb. über. Die dargestellten Natrium-, Kalium- und Silbersalze des Bromtetraäthylphloroglucins müssen als $\beta$-Verbb. aufgefaßt werden. Daß die $\beta$-Isomere eine Hydroxylgruppe enthält, geht daraus hervor, daß mit Essigsäureanhydrid ein einfach acetyliertes Bromtetraäthylphloroglucin, $C_{14}H_{20}BrO_3(C_2H_3O)$, F. 66—68°, erhalten wird, das in (HOCKAUF) monoklinen Säulen krystallisiert (a : b : c = 1,70 : 1 : x; $\eta$ = 93° 19′). Dieselbe Verb. wird auch aus der $\alpha$-Isomeren erhalten; bei Verseifung mit KOH entsteht in jedem Falle nur die $\beta$-Verb., und auch dann, wenn man eine ungenügende Menge Kali anwendet, also verhindert, daß ein Überschuß desselben die etwa zuerst gebildete $\alpha$-Verb. in die $\beta$-Verb. umwandele. Bei Einw. von Jodäthyl auf das $\beta$-Bromtetraäthylphloroglucinkalium entsteht als Hauptprod. bromfreies Tetraäthylphloroglucinkalium; daneben eine bei 51—52° schm. Substanz der Zus. $C_{14}H_{20}JO_3(OC_2H_5)$, ein *Monojodtetraäthylphloroglucinäthyläther*. Die Verb. bildet (HOCKAUF) trikline Krystalle (a : b : c = 1 : 1,0941 : 0,8947; $\xi$ = 85° 29′, $\eta$ = 115° 30′, $\zeta$ = 90° 52′). Wahrscheinlich entsteht bei der Rk. zuerst der Äthyläther des Bromtetraäthylphloroglucinkaliums, aus dem sich durch Umlagerung des Broms mit dem Jod des Jodkaliums erst das Jodsubstitutionsprod. bildet. Die Regenerierung von Tetraäthylphloroglucinkalium muß durch Reducktion des Broms mittels der HJ erklärt werden. Bei Einw. von Bromäthyl auf Tetraäthylphloroglucinkalium wurde nur Tetraäthylphloroglucin und dessen Äthyläther erhalten. Die Bildung der Äthoxylverb. bei Einw. des Jodmethyls auf die Kaliumverb. des $\beta$-Bromtetraäthylphloroglucins spricht dafür, daß letzterer Körper eine Hydroxylgruppe enthält.

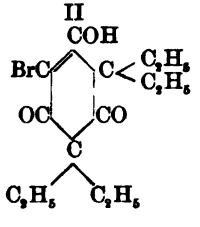
Bei Reduktion beider Bromide entsteht dasselbe Tetraäthylphloroglucin, F. 210 bis 212°, aus welchem sie hervorgegangen sind. Bei Bromierung beider entsteht auch nur ein Prod., das *Dibromtetraäthylphloroglucin*, F. 80—82°. Dieses geht bei Reduktion mit Zink und Essigsäure in das Tetraäthylphloroglucin von F. 210—212° über. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht aus dem Dibromid die Acetylverb. des Monobromids vom F. 65—68°, indem das Essigsäureanhydrid auf das eine Bromatom reduzierend wirkt und zum Teil in ein bromiertes Essigsäureanhydrid übergeht, aus dem Monobromessigsäure erhalten werden konnte. Bei Einw. von Natronlauge auf das Dibromid entstehen neben dem Monobromid ein bromfreies, indifferentes Öl und eine wahrscheinlich bromfreie Substanz sauren Charakters, die beide noch nicht näher charakterisiert sind.

Vff. halten für wahrscheinlich, daß dem $\alpha$-Bromtetraäthylphloroglucin die Konstitution I zukomme, der $\beta$-Verb. die Formel II, und weisen auf die Analogie hin mit den von HANTZSCH und HERRMANN (**88**. 966) für die beiden Isomeren Dichlorchinonhydrodicarbonsäureäther, Formel III, und Dichlorhydrochinondicarbonsäureäther, Formel IV, vorgeschlagenen Formeln:

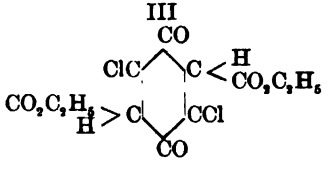
I



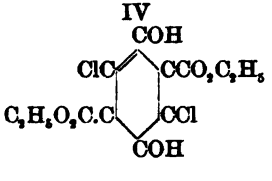
II



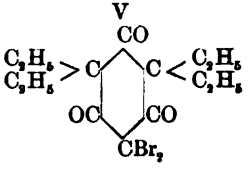
III



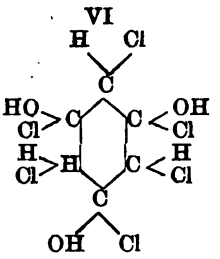
IV



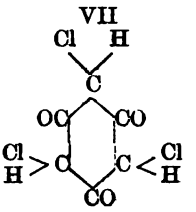
V



Dem Dibromid würde die Formel V zukommen. In Bezug auf die leichte Ersetzung eines Atoms Brom durch Wasserstoff verhält es sich ähnlich wie das in mancher Hinsicht vergleichbare Hexachlorphloroglucin von ZINCKE u. KEGEL (**89**. II. 363). — Zu letzterer Arbeit bemerken Vff. anhangsweise, daſs die Reindarstellung des Phloroglucins leicht und ohne Verlust aus dem käuflichen Prod. gelingt, wenn man dessen Lsg. in Kaliumcarbonat im $CO_2$-Strome kocht u. erkalten läſst, u. wenn man zur Extraktion des Phloroglucins aus der Diresorcindicarbonsäure nicht käuflichen Ä. verwendet, sondern solchen, der durch längeres Stehen mit Kalilauge und darauf folgende Destillation von schädlich wirkenden Aldehyden gereinigt wurde. Bezüglich der Bildungsweise des Hexachlorphloroglucins sprechen Vff. die Ansicht aus, daſs vielleicht zuerst eine Addition von 6 Atomen Chlor unter Bildung der Verb. VI stattfindet, welche dann unter Zerfall eines unbeständigen intermediären Chlorhydrins in Trichlorphloroglucin, Formel VII, übergeht. (MCh. **10**. 735—69. [4/7. 89.].)



VI

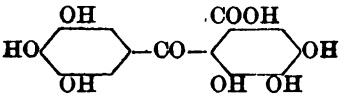


VII

BODLÄNDER.

**G. H. Wadsworth**, *Wirkung von Aldehyden und Ammoniak auf α-Diketone.* Durch Einw. von Aldehyden u. $NH_3$ auf Diacetyl wurden erhalten *Phenyldimethylglyoxalin*, $C_{11}H_{12}N_2$, F. 230—234° aus Benzaldehyd, *o-Hydroxyphenyldimethylglyoxalin*, $C_{11}H_{12}N_2O$, F. 218° aus Salicylaldehyd, *Cinnamenyldimethylglyoxalin*, F. 201—202° aus Cinnamylaldehyd. Durch Einw. von Cinnamylaldehyd und $NH_3$ auf Phenantrachinon entstand *Cinnamenyldiphenylenoxazol*, $C_{23}H_{15}NO$, gelbe Nadeln vom F. 171 bis 172°. (LChS. [5/12.*]; ChN. **60**. 302. 20/12. 89.) BODLÄNDER.

**C. Etti**, *Nachtrag und Berichtigung zur Abhandlung*: *„Zur Chemie der Gerbsäuren“*. Zu seiner Arbeit (**89**. II. 871) bemerkt Vf., daſs über die Art, wie sich die beiden Gallussäurereste zur Ketonsäure verbinden, kein Zweifel sein kann, da von den zwei unter einander gleichwertigen Benzolwasserstoffatomen das eine sich mit einem Säurehydroxyl des anderen zu W. vereinigen und austreten muſs. Es ist also für die nicht methylierte Ketongerbsäure nur die Konstitution:



I möglich, und es bleibt nur zweifelhaft, welche der zwei von den sechs Phenolhydroxylen methyliert sind. (MCh. **10**. 805—6. [17/10. 89.*].) BODLÄNDER.

**A. W. Palmer** und **C. Loring Jackson**, *Über Pentamidobenzol.* Vff. machen Mitteilung von ihren Untersuchungen über Pentamidobenzol (vgl. **88**. 1175), die sie nicht weiter fortgesetzt haben, um nicht das Arbeitsgebiet von BARR (**88**. 784), bez. MERZ zu streifen. *Triamidodinitrobenzol* wurde durch Behandlung von Tribromdinitrobenzol, F. 192°, mit alkoh. $NH_3$ in der Wärme erhalten. Es bildet, aus Chlf. krystallisiert, kleine, gelbe Tafeln oder groſse Säulen, schm. noch nicht bei 300° und wird bei höherer Temperatur zers., wl. in A. oder Chlf., leichter löslich in Nitrobenzol. Wird es mit konz. HCl, Zinnchlorür, Zinn und etwas Platinblech erwärmt, so wird die Lsg. farblos, und man erhält nach Entfernung des Zinns eine Lsg. des *Trichlorides des Pentamidobenzols*, $C_6H(NH_2)_3(NH_2Cl)_2$. Die Lsg. darf nicht erwärmt werden, weil sie sich dabei leicht zers., und sich ein schwarzer Teer ausscheidet. Man muſs das Trichlorid durch Einleiten von HCl-Gas in die Lsg. fällen. Es bildet, frisch gefällt, farblose, kleine, rhombische Tafeln, wird aber schnell dunkel bis schwarz; sll. in W., nur wl. in konz. HCl. Die Isolierung der freien Base gelang nicht, da sie

UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

sich schnell zers.; auch die Darst. eines Chloroplatinates mißlang. Bei Behandlung des Trichlorides mit $HNO_3$ und Eisenchlorid entsteht eine nicht näher untersuchte amorphe Substanz mit 41,18% C, 4,51% H, 11,69% Cl. Das *Trianilidodinitrobenzol* wurde durch Erhitzung von 1 Mol. Tribromdinitrobenzol mit 6 Mol. Anilin erhalten. Es bildet lebhaft orangerote Nadeln vom F. 179°, unl. in h. und k. W. und PAe., wl. in k., ll. in h. A. (AmCh. **11**. 448—56.) BODLÄNDER.

**Alphonse Seyewitz**, *Synthese des m-Phenylendiamins aus Resorcin und Ammoniak.* Man erhitzt im geschlossenen Rohre drei Stunden lang auf 280—300° ein Gemenge von Resorcin mit dem vierfachen Gewichte ammoniakalischem Chlorcalcium. Letzteres erhält man, wenn man trockenes $NH_3$ über wasserfreies $CaCl_2$ hinwegstreichen läßt, welches das $NH_3$ absorbiert. Das feste Reaktionsprod. ist schwach rotbraun gefärbt und enthält im unteren Teile braunrote Nadeln, es wird mit W. erschöpft, an welches es m-Phenylendiamin abgiebt, wie man durch die Entstehung von Bismarkbraun oder von Toluylenrot nachweisen kann. Das Resorcin ist vollständig verschwunden. Um das Diamin auszuziehen, schüttelt man die mit etwas Kali versetzte Lsg. mit Ä. aus und sättigt die äther. Lsgg. mit HCl, wodurch man das krystallisierte Chlorhydrat der Base erhält. Die Zus. desselben wurde durch Analyse des Salzes selbst, sowie des Platinsalzes festgestellt. Die freie Base zeigte genau den F. und K. des m-Phenylendiamins. Die oben angegebenen Grenzen für Temperatur des Erhitzens und Zeitdauer desselben sind einzuhalten, sonst wird die Ausbeute an m-Phenylendiamin geschmälert. (Cr. **109**. 814—17. [15/11.* 89.].) SACHSSE.

**P. W. Abenius**, *Über einige aus den Glycinen derivierende Laktone.* In den vom Vf. gemeinsam mit WIDMANN (**88**. 1482) dargestellten Chloracetylderivaten des Phenyl- und o-Tolylglycins:

$$C_6H_5N{<}\begin{matrix}CO.CH_2Cl\\CH_2.COOH\end{matrix} \quad \text{und} \quad CH_3.C_6H_4.N{<}\begin{matrix}CO.CH_2Cl\\CH_2.COOH\end{matrix}$$

wurde durch Kochen mit ziemlich konz. Sodalsg. das Chloratom gegen eine Hydroxylgruppe vertauscht und es entstanden so die $\delta$-Oxysäuren; diese gingen, was zu untersuchen des Vf's. hauptsächliche Absicht war, leicht beim Erhitzen auf 160° in ihre Anhydride, die $\delta$-Laktone, über, aus denen sich beim Einleiten von $NH_3$ in die alkoh. Lsg. Glycinamide bildeten. Das Glykolylphenylglycin, $C_6H_5.N{<}\begin{matrix}CO.CH_2.OH\\CH_2.COOH\end{matrix}$, bildet rhombische Tafeln vom F. 127—128°, die entsprechende o-Tolylverb. hat F. 143—144°. Beide Körper sind starke einbasische Säuren, die sich unter Entwickelung von $CO_2$ in Alkalicarbonaten lösen. Von der Phenylverb. hat das Calciumsalz 6, das Bariumsalz 7 Mol. W., von der Tolylverb. das Kaliumsalz 1, das Bariumsalz 7 Mol. W. und das Silbersalz ist wasserfrei. Das *Anhydroglykolylphenylglycin*, $C_6H_5.N{<}\begin{matrix}CO.CH_2\\CH_2.CO\end{matrix}{>}O$, hat F. 169°, das daraus gebildete Glykolylphenylglycinamid schm. bei 128—129°; die Homologen haben bez. F. 108—109° und F. 152°. (Jpr. [2.] **40**. 498—504. Upsala.) BODLÄNDER.

**Friedrich Aldringen**, *Über einige Thiocumarine und deren Verhalten gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin.* $\alpha$-Methylcumarin giebt, mit Phosphorpentasulfid auf 120° erhitzt, *Thio-$\alpha$-methylcumarin*, $C_6H_4{<}\begin{matrix}OCS\\CH{=}C(CH_3)\end{matrix}$, F. 122°; die Verb. geht durch Erhitzen mit HCl unter Entwickelung von $H_2S$ wieder in $\alpha$-Methylcumarin über und liefert mit Hydroxylaminchlorhydrat in alkoh. Lsg. unter Zusatz von Soda $H_2S$ und *$\alpha$-Methylcumaroxim*, $C_6H_4{<}\begin{matrix}OCNOH\\CH{=}C(CH_3)\end{matrix}$. Letzteres giebt mit $Fe_2Cl_6$ keine braunrote Färbung und wird beim Kochen mit Kalilauge zersetzt. Der *$\alpha$-Methyl-*

*cumaroximacetyläther* schmilzt bei 56°; den Methyläther des Oxims rein zu erhalten, gelang nicht. Phenylhydrazin vereinigt sich mit dem Thiomethylcumarin unter Entwickelung von $H_2S$ zu *α-Methylcumarphenylhydraxid*, $C_6H_4\langle^{OCN.NH.C_6H_5}_{CH=C(CH_3)}$, F. 116°. Das Äthylcumarin gab ein *Thio-α-äthylcumarin*, F. 93—94°, ein *α-Äthylcumaroxim*, F. 157°, ein *Äthylcumaroximacetyläther*, F. 61°, und ein *α-Äthylcumarphenylhydraxid*, F. 115°. Das *Thio-α-isopropylcumarin* schmilzt bei 81°, das *α-Isopropylcumaroxim* bei 170—171°, der *Acetyläther* des letzteren bei 85° und das *Hydraxid* bei 112°. — Während das *Umbelliferon* mit Phosphorpentasulfid keinen krystallisierbaren Körper liefert, ist dies beim Methyläther desselben der Fall. Der entstandene *Thioumbelliferonmethyläther* bildet gelbe Nadeln von der Zus. $C_6H_3\langle^{OCH_3.O.CS}_{CH=CH}$, welche bei 114° schmelzen. Hydroxylamin setzt sich mit demselben zu *Oximidoumbelliferonmethyläther*, $C_{10}H_9O_3N$, F. 138°, um; der *Phenylhydraxidumbelliferonmethyläther* schm. bei 115°.

Das Homoumbelliferon und die Cumarincarbonsäure liefern mit $P_2S_5$ keine den obigen Verbb. entsprechenden Thioprodukte. (Diss. Berlin. [31/7. 89.] I. Chem. Institut.) PROSKAUER.

**H. E. Armstrong**, *Isomere Naphtalinderivate*. Dieser dritte Bericht (vgl. **89.** I. 102) rekapituliert die Arbeiten des Vf's. im letzten Jahre. Es sind die Formeln von neun Dichlornaphtalinen untersucht worden, während theoretisch zehn Isomeren anzunehmen sind. Nicht reine Substanzen sind das *κ*-Dichlornaphtalin von CLAUS u. das *ι*-Dichlornaphtalin, F. 120°. Von den neun bekannten Isomeren sind *α—α*-Derivate das *β*-Dichlornaphtalin, F. 68° (1 : 4), das *ζ*-Dichlornaphtalin, F. 83° (1 : 1′) u. das *γ*-Dichlornaphtalin, F. 107° (1 : 4′). *ββ*-Derivate sind das *δ*-Dichlornaphtalin, F. 114 (2 : 2′) und das *ε*-Dichlornaphtalin, F. 135° (2 : 3′). Das bei 34° schm. Prod. ist ein *αβ*-Derivat (1 : 2), ebenso wie das *ϑ*-Dichlornaphtalin, F. 61° (1 : 3), das *ϑ′*-Dichlornaphtalin, F. 63° (1 : 2′) und das *η*-Dichlornaphtalin, F. 48° (1 : 3′) (vgl. **89.** I. 195. 258. 518. 791).

Die vom Vf. als *α*-Gesetz bezeichnete Regel, daſs zunächst bei Substitutionen immer *α*-Derivate gebildet werden und *β*-Derivate nur dann, wenn sich in einer *α*-Stellung schon eine Gruppe befindet, die den Eintritt der neuen Gruppe in die benachbarte *β*-Stellung bewirkt, oder durch isomere Umlagerung, hat fernere Bestätigung gefunden. So ist das bei Sulfonierung von *β*-Chlor- oder *β*-Bromnaphtalin entstehende Hauptprod. eine *α*-Säure (2 : 1′) und nur wenig *β*-Säure (2 : 3′) wird dabei erhalten. Daſs diese letztere aber durch isomere Umlagerung aus der 2 : 1′-Säure bei Erhitzung hervorgeht, konnte direkt gezeigt werden. Wie HOULDING (**89.** I. 795) und Vf. in Gemeinschaft mit WYNNE bewiesen (**89.** II. 414), sind bei der Sulfonierung von *β*-Jodnaphtalin das Haupt- und das Nebenprod. *α*-Derivate, 2 : 1′, resp. 2 : 4′; beide *β*-Jod-*α*-sulfosäuren geben bei Erhitzung auf 150° dieselbe 2 : 3′-*β*-Sulfonsäure. Es ist deshalb wahrscheinlich, daſs auch bei Sulfonierung von *β*-Brom- und *β*-Chlornaphtalin zuerst beide *α*-Derivate entstehen, von denen das eine schnell sich in die 2 - 3′-Säure umlagert. Die in betreff der Dichlornaphtaline gefundenen Ergebnisse bestätigen diesen Schluſs. 1 : 3-Dichlornaphtalin giebt nur eine, die 1 : 3 : 4′-Sulfosäure; aus 1 : 2-Dichlornaphtalin entsteht als Hauptprod. die 1 : 2 : 4′- und als Nebenprod. die 1 : 2 : 3′-Säure, welche aus der *α*-Säure durch Umlagerung bei Erhitzung auf 150—160° entsteht. Das 1 : 4-Dichlornaphtalin liefert nur eine *β*-Sulfosäure (1 : 4 : 2′), und es ist möglich, daſs hierbei die Umlagerung eine ausnahmsweise leichte und vollständige ist. Das 1 : 4′-Dichlornaphtalin wird bei Sulfonierung in ein Gemisch zweier *β*-Säuren, 1 : 4′ : 2′ und 1 : 4′ : 3′, umgewandelt, von denen jene die be-

ständigere ist und aus dieser durch Umlagerung entsteht. In diesem Falle sind entweder auch zuerst $\alpha$-Sulfosäuren gebildet worden, die leicht Umlagerung erfuhren, oder, was wahrscheinlicher ist, die beiden noch übrigen $\alpha$-Stellungen im 1 : 4'-Dichlornaphtalin werden durch die beiden Chloratome geschützt. In betreff der vom Naphtalin abgeleiteten Azofarbstoffe stimmt Vf. mit den von O. N. Witt gezogenen Folgerungen überein. Gegenüber den Vorschlägen der Pariser Versammlung, die acht Stellungen im Naphtalin durch die Zahlen 1—8 zu bezeichnen, hält Vf. seine Bezeichnungsweise, 1—4 und 1'—4', als praktischer aufrecht. Die acht disponiblen Stellungen in dem seitlichen Phenanthrenkerne wären ebenfalls mit 1—4 und 1'—4', die zentralen mit $c_2$ und $c_3$, in dem zentralen Anthracenkerne wären die beiden disponiblen Stellungen mit $c_1$ und $c_4$, die acht Stellungen in den seitlichen Kernen ebenfalls mit 1—4 und 1'—4' zu bezeichnen. (Meeting of the British Association. Newcastle-upon-Tyne; ChN. **60**. 286—88.) Bodländer.

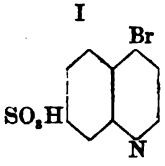
**Francis R. Japp** und **Alfred E. Turner**, *Verbindungen von Phenanthrachinon mit Metallsalzen.* Durch Vermischen heifser Lsgg. von Chlorzink und Phenanthrachinon in Eisessig wurde die Verb. $C_{14}H_8O_2.ZnCl_2$ in dunkelbraunroten Nadeln, die bei 300° noch nicht schm., erhalten. Ferner wurden unter Anwendung von Aceton als Lösungsmittel die Verbb. $(C_{14}H_8O_2)_2HgCl_2$, in roten, schief abgestumpften Säulen krystallisierend, vom F. 222—223°, und $(C_{14}H_8O_2)_2HgCy_2$, von gleicher Form und gleichem F. dargestellt. Die Substanzen sind in organischen Lösungsmitteln fast unl., so dafs eine Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult unmöglich war; in W. u. Essigsäure werden sie zers. Sauerstoffsalze vereinigen sich mit Phenanthrachinon nicht. Eine ähnliche, nicht analysierte Verb. wurde aus Sublimat und $\beta$-Naphtachinon dargestellt. Benzochinon, $\alpha$-Naphtachinon, Anthrachinon, Diacetyl und Benzil geben keine Doppelverbb., so dafs es scheint, dafs dieselben nur aus o-Chinonen, nicht aus p-Chinonen oder $\alpha$-Diketonen mit offener Kette gebildet werden. Die intensive Färbung der dargestellten Doppelverbb. zeigt, dafs in ihnen das Chinon seinen bestimmten Charakter behält und nicht wie in den farblosen Verbb. mit Disulfiten chemisch verändert wird. (LChS. [5/12*. 89]; ChN. **60**. 301. 20/12. 89.) Bodl.

**Ad. Claus**, *Zur Kenntnis der Bromchinolinsulfosäuren.* Die Darst. von Bromchinolinsulfonsäuren kann erfolgen durch Synthese aus Bromamidobenzolsulfonsäuren, durch Bromieren der einfachen Chinolinsulfonsäuren, durch Sulfonieren der Bromchinoline oder durch Ersetzen der zweiten Substituenten in anderweitig substituierten Chinolinsulfonsäuren durch Brom. Für die Sulfonierung der das Brom am Benzolkerne enthaltenden Bromchinoline (bBromchinoline im Gegensatz zu pBromchinolinen = pyridinseitig bromierte Chinoline) stellt Vf. die Regel auf, dafs unabhängig von der Temperatur die Sulfongruppe vorwiegend an eine bestimmte (o-, resp. ana-) Stelle der Benzolseite tritt, dafs sonach die Vielseitigkeit der Sulfonierung je nach den Reaktionsbedingungen nicht mehr wie beim Chinolin selbst vorhanden ist. Für die nähere Untersuchung der entstehenden Säuren benutzte Vf. die Rk. von Lellmann und Lange (**88**. 107), bestehend in Überführung der Bromchinolinsäuren in Hydrochinolinsulfonsäuren durch Behandlung mit Zinn und HCl. Diese Rk. ist vielleicht für alle, jedenfalls für diejenigen Bromchinolinsulfonsäuren anwendbar, in denen die Sulfongruppe sich an der Benzolseite des Chinolins gebunden befindet. Von den so dargestellten Hydrochinolinsulfonsäuren krystallisiert die *Hydrochinolin-ana-sulfonsäure* leicht und deutlich in grofsen, meßbaren, rhombischen Tafeln oder monoklinen Blättchen; fängt erst bei 318° (unkorr.) an unter Zers. zu schmelzen. Die *Hydrochinolin-o-sulfonsäure* krystallisiert in zugespitzten Nadeln, die bis jetzt noch nicht meßbar erhalten werden konnten, aber unter dem Mikroskop deutlich von den Formen der Isomeren verschieden und als charakteristisch zu erkennen sind. Ihr Zersetzungspunkt ist 243° (unkorr.). Die *Hydrochinolin-p-sulfon-säure* bildet sehr charakteris-

tische, glasglänzende, abgestumpfte, monosymmetrische Prismen; der Zersetzungsp. liegt bei 277° (unkorr.). (Jpr. [2.] **40**. 444—47. Freiburg i. B.) BODLÄNDER.

**Ad. Claus** u. **W. Schmeisser**, *Sulfonsäuren des γ-Bromchinolins*. Erwärmt man ein Gemisch von 1 Tl. γ-Bromchinolin mit 5 Tln. rauchender $H_2SO_4$ 1 Stunde auf dem Wasserbade und gießt die Fl. in W., so krystallisieren zwei Bromchinolinsulfosäuren aus, von denen die eine bei der Reduktion die Hydrochinolin-ana-sulfonsäure, F. 318°, liefert, also die *γ-Bromchinolin-ana-sulfonsäure* ist, während die andere bei der Reduktion in eine noch nicht genau untersuchte bromfreie, wahrscheinlich m-Sulfonsäure vom F. 255° übergeht und vom Vf. vorläufig *γ-Bromchinolin-m-sulfonsäure* genannt wird. Bei Behandlung des γ-Bromchinolins mit englischer $H_2SO_4$ bei höherer Temperatur oder bei längerer Erwärmung mit rauchender $H_2SO_4$ auf dem Wasserbade entsteht nur die ana-Säure. Die m-Säure von der wahrscheinlichen Formel I:

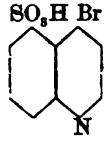
I




bildet farblose, rhombische Täfelchen, die auf 300°, ohne zu schm., erhitzt werden können; das Kalium-, Barium- u. Kupfersalz haben ein, das Calciumsalz 4 Mol. W., das Silbersalz ist wasserfrei. Bei Erhitzung des letzteren mit Jodäthyl auf 100° entsteht der bei 100° schmelzende Ester $C_9H_5BrN.SO_3.OC_2H_5$. Das Sulfonchlorid, $C_9H_5BrN.SO_2.Cl$, hat den F. 130°, das Sulfamid den F. 213°.

Die *γ-Bromchinolin-ana-sulfonsäure*, Formel II:

II

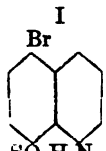



krystallisiert mit $1^1/_2$ Mol. W. in langen, dünnen Nadeln und in derben, großen Prismen, sie hat ebenfalls keinen F. und wird erst über 300° zers. Das Kaliumsalz krystallisiert mit einem Molekül W. in wahrscheinlich monoklinen Tafeln, das Natrium- und das Silbersalz sind wasserfrei, das Calcium- und das Kupfersalz haben 7, das Bariumsalz hat 3 Mol. W. Das Sulfonchlorid hat F. 82°, das Sulfamid F. 255°. Mit Jodäthyl bildet das Silbersalz ebenso wenig wie das der m-Säure ein Betaïn, sondern den bei 125° schm. Ester $C_9H_5BrN.SO_2.OC_2H_5$.

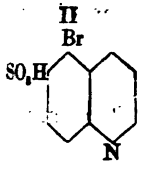
Bei Behandlung mit Brom liefern beide Säuren *Tribromchinoline*; das aus der m-Säure hat den F. 171°, das aus der ana-Säure den F. über 300°. (Jpr. [2.] **40**. 447—54. Freiburg i. B.) BODLÄNDER.

**Ad. Claus** und **O. Würtz**, *Sulfonsäuren des ana-Bromchinolins*. Die Sulfonierung des ana-Bromchinolins gelingt erst, wenn man dasselbe längere Zeit mit rauchender $H_2SO_4$ erhitzt. Bei 6—8 stündiger Einw. bei 130—140° entstehen zwei Monosulfosäuren, bei höherer Temperatur gleichzeitig Disulfosäure. Das Hauptprod. krystallisiert zuerst aus, wenn man die Fl. in W. gießt; dasselbe wurde durch Reduktion mit Zinn und HCl in Hydrochinolin-o-sulfosäure übergeführt, ist also *ana-Bromchinolin-o-sulfonsäure*. Die Reduktion der anderen Monosulfosäure ist sehr schwierig; es entsteht dabei eine vielleicht mit Hydrochinolin-p-sulfosäure identische Verb. vom F. 171°. Es ist deshalb nicht sicher, ob der für das zweite Sulfonierungsprod. vorläufig gewählte Name *ana-Bromchinolin-p-sulfonsäure* ein zutreffender ist.

I

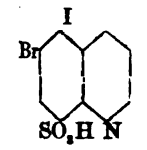



Die ana-Bromchinolin-o-sulfonsäure, Formel I, hat zwei Moleküle W. und wird über 300° ohne zu schm. zers. Das Natrium- und das Kaliumsalz haben zwei, das Calciumsalz vier, das Bariumsalz drei und das Kupfersalz fünf Moleküle Krystallwasser. Das Silbersalz ist wasserfrei; bei Umsetzung desselben mit Jodäthyl entsteht der bei 110° schm. Äthylester, $C_9H_5NBr.SO_3.OC_2H_5$. Das Sulfonchlorid hat F. 125°, das Sulfamid 205°.

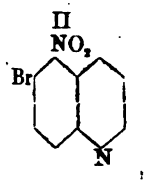



Die *ana-Bromchinolin-p-sulfonsäure*, von der — problematischen — Formel II, entsteht bei der Sulfonierung nur bei niederer Temperatur und verschwindet bei fortgesetztem Erhitzen; sie ist krystallwasserfrei. Das Natriumsalz hat ein, das Calciumsieben und das Bariumsalz zwei Moleküle Krystallwasser. F. des Sulfonchlorids 95°, des Sulfamids 195° und des Äthylesters 130°. Bei Einw. von Brom auf die o-Säure entsteht ein noch nicht näher untersuchtes, bei Einw. auf die p-Säure ein bei 248° schm. *Tribromchinolin*. (Jpr. [2.] **40**. 454—60; Freiburg i. Br.) BODLÄNDER.

**Ad. Claus** und **G. Zuschlag**, *Über p-Bromchinolin-o-sulfonsäure und ana-Nitro-p-bromchinolin*. Bei Erhitzung von p-Bromchinolin mit rauchender $H_2SO_4$ auf 125° erhielten Vff. im Gegensatz zu LA COSTE (B. **15**. 1912), der dabei zwei Sulfonsäuren isolierte, nur eine, die durch ihre Reduktion zu der bei 243° schm. Hydrochinolin-o-sulfonsäure sich als *p-Bromchinolin-o-sulfonsäure* Formel I charakterisierte; sie schm. noch nicht bei 350°. Ihr Kaliumsalz hat ein Molekül Krystallwasser, das Silbersalz ist wasserfrei, der Äthylester hat F. 139°. Beim Kochen der wss. Lsg. der p-Bromchinolin-o-sulfonsäure mit Brom entsteht auch bei Anwendung von weniger als zwei Molekülen Brom auf 1 Mol. Sulfonsäure immer nur das bei 185° schm. *Tribromchinolin*.




Das schon von LA COSTE durch Einw. eines Nitrierungsgemisches auf p-Bromchinolin dargestellte Nitroderivat ist, wie sich bei der Unters. herausstellte, ein *ana-Nitro-p-bromchinolin* von Formel II:




Dasselbe hat F. 130° und besitzt schwach basische Eigenschaften, so daſs es ein salzsaures Salz und ein Platindoppelsalz zu bilden vermag. Mit Jodmethyl vereinigt es sich beim Erhitzen auf 130—140° zu dem bei 265° schm., in langen, roten Nadeln krystallisierenden *Jodmethylat*, $C_9H_6Br(NO_2)N.CH_3J$. Bei Oxydation mit Permanganat geht das Nitrobromchinolin in die *Pyridindicarbonsäure* über, wodurch bewiesen ist, daſs die Nitrogruppe an der Benzolseite eingetreten ist.

Das bei der Reduktion des Nitrobromchinolins erhaltene *ana-Amido-p-bromchinolin* vom F. 160° giebt bei Diazotierung und darauffolgender Behandlung mit Kupferbromür das bei 124° schmelzende *ana-p-Dibromchinolin*, identisch mit dem von CLAUS u. GEISLER (**90**. I. 39) und CLAUS und VIS (**90**. I. 40) dargestellten Prod. (Jpr. [2.] **40**. 460—64. Freiburg i. Br.) BODLÄNDER.

**E. Lippmann** und **F. Fleiſsner**, *Zur Kenntnis einiger Derivate des o-Oxychinolins*. Beim Eintragen von Natriumnitrit in eine gut gekühlte konz. Lsg. von Oxychinolin in HCl entsteht das Chlorhydrat der Nitrosoverb. $C_9H_5(NO)NHO$. Die freie Base bildet gelb bis grün gefärbte Nadeln, unl. in W., wl. in Bzl., Ä. u. Chlf., zersetzt sich bei 230°. Bei Reduktion des in HCl suspendierten Chlorhydrats mit Zinnchlorür entsteht das Chlorhydrat des *Amidooxychinolins*, $C_9H_5NH_2HON + 2HCl$. Bei Oxydation der freien Base mit Kaliumdichromat entsteht ein Chinon, welches bei Reduktion mit schwefliger Säure das bei 220° schmelzende Dioxychinolinsulfat $2C_9H_5(HO)_2N + H_2SO_4$ liefert. Da bei dem Chinon die beiden Sauerstoffatome in der p-Stellung stehen, so muſs auch die Nitrosogruppe in der Nitrosoverb. die nämliche Stellung zur Hydroxylgruppe einnehmen. — Wendet man zur Reduktion des Chlorhydrats der Nitrosoverb. statt Zinnchlorür Zinn an, so bildet sich *Dichloramidooxychinolin*, $C_9H_3Cl_2NH_2NHO$; dasselbe bildet weiche, seidenglänzende Nadeln, die sich bei 160° zers., sl. in h. A., Bzl. und Chlf. Die Bildung erfolgt wahrscheinlich

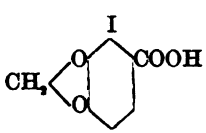
analog der von JÄGER (B. **8**. 895) beschriebenen Bildung von Dichloramidophenol aus Nitrosophenol nach der Gleichung:

$$C_6H_5(NO)OHN + 2HCl = H_2O + C_6H_3Cl_2NH_2OHN.$$

(MCh. **10**. 794—97. [18/7.* 89.].) BODLÄNDER.

**E. Lippmann** und **F. Fleifsner**, *Über Oxychinolinsulfosäuren.* Um auf direktem Wege zu den von LA COSTE und VALEUR (**87**. 227 und 1078) durch Verschmelzen von $\alpha$- und $\beta$-chinolindisulfosaurem Kalium mit Kali erhaltenen Oxychinolinsulfosäuren zu gelangen, behandelten Vff. o-Oxychinolin mit 3 Tln. Vitriolöl bei 180°. Es wurde so *o-Oxychinolinmonosulfosäure*, $C_9H_6NOSO_3H$, erhalten. Dieselbe bildet mit $1^1/_2$ Molekül W. kleine schwachgelb gefärbte Nadeln, die in k. W. wl., in h. HCl ll. sind. F. unter Zers. 275°. Das Kaliumsalz, $C_9H_6NOSO_3K$, das Silber- und das Bariumsalz sind wasserfrei. Als Nebenprod. bildet sich bei Darst. der Monosulfosäure auch *o-Oxychinolindisulfosäure.* Man erhält sie in gröfserer Menge, wenn man 25 g o-Oxychinolin mit 75 g Vitriolöl und 30 g wasserfreier Phosphorsäure 5 Stunden auf 200° erhitzt. Die Säure zers. sich bei 200° und bildet eine weifse, hygroskopische, krystallinische M. der Zus. $C_9H_5NO(SO_3H)_2$. Das saure Kaliumsalz, $C_9H_5NO.SO_3K.SO_3H$, entsteht daraus durch Fällung der alkoh. Lsg. der Säure mit alkoholischer Kalilsg.; wl. in k., ll. in h. W. Das basische Kaliumsalz, $C_9H_4KNO(SO_3K)_2$, ist in Wasser sll., in A. wl. Das Bariumsalz hat die Formel $C_9H_4NO(SO_3)_2Ba + 3H_2O$, ein basisches Kupfersalz der Zus. $(C_9H_4O[SO_3]_2Cu)_2Cu + 10H_2O$, entsteht durch Fällen des basischen Kalisalzes mit Kupfervitriol. (MCh. **10**. 798—804. [10/10. 89.*].) BODLÄNDER.

**C. Pomeranz**, *Methysticin.* Das Methysticin ist ein krystallisierter indifferenter Körper, der aus der Wurzel von Macropiper Methysticum gewonnen wird, einer in Polynesien wachsenden Piperacee, aus welcher die Eingeborenen das Kawa-Kawa genannte berauschende Getränk bereiten. Über das Methysticin liegen sehr schwankende Angaben vor. Nach des Vf's. Untersuchungen (vergl. auch eine vorläufige Notiz **88**. 1207) bildet es weifse, seidenglänzende, geruch- und geschmacklose Nadeln vom F. 137°. Zus. $C_{15}H_{14}O_5$, unl. in k., wl. in h. W., PAe., A., ll. in h. A. Erhitzt man es mit 6%ig. Kalilauge und säuert die Lsg. nach dem Erkalten mit Essigsäure an, so fällt eine in gelblich gefärbten Nadeln krystallisierende, bei 180° unter Entwickelung von $CO_2$ schmelzende Substanz der Zus. $C_{14}H_{12}O_5$ aus; dieselbe ist der Piperinsäure sehr ähnlich, wl. in h. W., ll. in ätzenden und kohlensauren Alkalien und wird vom Vf. *Mysticinsäure* genannt. Sie enthält 1 C und 2 H weniger als das Mysticin. Dieses ist der Methyläther der Mysticinsäure, was auch durch eine nach ZEISEL ausgeführte Methoxylbestimmung bestätigt wurde. Bei der Oxydation der Methysticinsäure mit Kaliumpermanganat in alkal. Lsg. entsteht neben wenig Piperonal, F. 37°, eine bei 222°, nach der Sublimation bei 227° schm. Substanz der Zus. $C_8H_6O_4$, welche mit der von FITTIG und REMSEN zuerst beschriebenen *Piperonylsäure* der Formel I identisch ist. Bei Einwirkung von verd. Mineralsäuren auf Methysticinsäure und Methysticin entsteht unter Abspaltung von $CO_2$ ein vom Vf. *Methysticol*

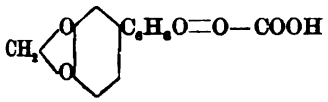



genannter Körper der Zus. $C_{13}H_{12}O_3$; flache Prismen, F. 94°, unl. in Alkalien, ll. in A. und A. Mit Phenylhydrazin entsteht ein bei 143° schm. Hydrasid. Mit Essigsäureanhydrid giebt Methysticin keine Acetylverb., enthält sonach kein Hydroxyl.

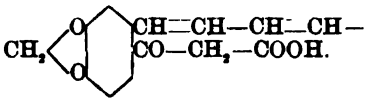
Aus der Bildung von Piperonylsäure aus Methysticinsäure, aus der unter Abspaltung von $CO_2$ erfolgenden Bildung von Methysticol, welches seinerseits eine Carbonylgruppe enthält, folgt für die Säure die Formel II, welche sich wegen der

Analogie mit den $\beta$-Ketonsäuren vielleicht in die Formel III einer Piperinylessigsäure auflösen läfst.

II



III



Die von NÖLTING und KOPP angegebene Bildung von Benzoësäure bei Oxydation von Methysticin bestreitet Vf. (MCh. **10**. 783—94. [18/7. 89.] Laboratorium von BARTH.) BODLÄNDER.

**Ad. Claus**, *Über die durch Kali aus den Halogenalkylaten des Papaverins entstehenden Basen.* In seiner Verteidigung gegen Prioritätsansprüche des Vf. hatte sich GOLDSCHMIEDT (**89**. I. 879) darauf berufen, dafs unter Leitung des Vf. HÜTLIN (B. **18**. 1579) nur mit unreinem Material gearbeitet hätte, und dafs deshalb dessen Ergebnisse gar nicht in betracht kämen. Dem gegenüber giebt Vf. zu, dafs allerdings das zu seinen und HÜTLIN's Versuchen verwendete Papaverin, solange es nicht durch Oxalsäure gereinigt sei, statt der von GOLDSCHMIEDT für das reine Material angegebene Formel, $C_{20}H_{21}NO_4$, die Zus. $C_{21}H_{21}NO_4$ zeigte. Diese Zus. bleibt aber für alle Derivate des unreinen Materials dieselbe, und die Verunreinigung übt auf die Ergebnisse der Unters. keinen Einfluſs. Wenn GOLDSCHMIEDT, indem er die Angaben des Vf. bestätigt, sich deren Urheberschaft dadurch wahren will, dafs er allein dieselben an reinem Material gewonnen habe, während HÜTLIN nur mit „Schmieren" gearbeitet hätte, so übersieht er, dafs letzterer allerdings das Wort „Schmiere" gebraucht, aber doch angiebt, dafs er daraus krystallinische Präparate gewonnen habe. Weder darauf, noch auf den Umstand, dafs Vf. seine ersten Angaben über den Gegenstand nur in kurzen Worten gemacht hat, darf GOLDSCHMIEDT das Recht gründen, die von ihm und STRANSKY angestellte Wiederholung der Versuche des Verf. als selbständige Beobachtung zu beanspruchen. Dafs das Halogenalkylat des Papaverins sich gegen Silberoxyd anders verhält, als gegen Kali hat Vf. in deutlichen Worten zuerst ausgesprochen. Darauf, dafs das Ausgangsmaterial des Vf. kein ganz reines gewesen ist, darf GOLDSCHMIEDT keinen so grofsen Wert legen; die Frage nach der Natur der beiden verschiedenen Basen kann durch analytische Bestimmungen kaum entschieden werden. Die Angabe GOLDSCHMIEDT's, dafs die Bromide der beiden isomeren Verbb., welche durch Einw. von Silberoxyd und von Kali auf das Jodalkylat des Papaverins identisch seien, erklärt Vf. dadurch, dafs GOLDSCHMIEDT kein reines Material in Händen gehabt habe, sondern ein Gemisch der beiden verschiedenen Körper. (Jpr. [2.] **40**. 465—79. Freiburg i. Br.) BODLÄNDER.

**Erich Harnack**, *Über die Darstellung und die Eigenschaften aschefreien Albumins.* In einer früheren Abhandlung (**81**. 371) hat Vf. über Cu-Verbb. des Albumins berichtet, welche ihm jetzt zur Darstellung des Albumins im aschefreien Zustande gedient haben. Der Gang dabei ist der, dafs eine Lsg. von möglichst reinem Albumin, nach Abscheidung der Globuline etc. aus dem Eiweifs gewonnen, durch Fällen mit Cu-Salzlsg. das Metallalbuminat erzeugt und letzteres durch wiederholtes Lösen und Fällen salzfrei gemacht wird. Der blaugrüne, feinflockige Nd. des Cu-Albumins wird sorgfältig ausgewaschen, sodann in etwas W. verteilt, durch einige Tropfen Natronlauge gelöst, aus der Lsg. aber durch Neutralisieren mit Essigsäure sofort wieder gefällt. Dieselbe Prozedur wird nochmals wiederholt, sodann wird der Nd. in einer reichlichen Menge Natronlauge gelöst, und die dunkelviolettblaue, beinahe gallertige Fl. 24 Stunden stehen gelassen. Hierbei tritt nun Zerlegung des Cu-Albuminats durch die Einw. des starken Alkalis ein; wenn man dann am folgenden Tage die

Lsg. mit HCl. neutralisiert, so erhält man einen farblosen, flockigen, im Überschusse der Säure nicht mehr l. Eiweifsniederschlag, der auf dem Filter gut ausgewaschen wird, was freilich nicht ohne Schwierigkeiten ist, da allmählich eine Quellung und und Lsg. des Eiweifses im Waschwasser stattfindet. Die ausgewaschene M. trocknet bei 100° zu einer überaus harten und spröden M. ein, die beim Verbrennen eine kaum wahrnehmbare Menge von Asche zurückläfst (1 g Substanz giebt ca. 1 mg Asche). Namentlich wurde die Abwesenheit von Phosphorsäure und Eisen festgestellt. Das aschefreie Albumin quillt im feuchtem Zustande allmählich in reinem W. auf, wird gelblich durchscheinend und bildet endlich eine sog. Lsg. Durch Kochen wird die Entstehung der Lsg. erheblich beschleunigt. Das aschefreie Albumin wird also durch die Siedehitze nicht in eine unl. Modifikation umgewandelt oder zur Gerinnung gebracht. Die aus der Lsg. durch Abdampfen eingetrocknete Substanz ist wieder in W. quellbar und l. Aus seiner Lsg. wird das wss. Albumin durch Säuren, unl. im Überschusse, und durch Neutralsalzlösungen (NaCl etc.) gefällt. Das Ausgefällte ist unverändert geblieben und zeigt nach dem Abfiltrieren und Auswaschen wieder die obigen Eigenschaften. Kocht man dagegen den durch NaCl-Lsg. erzeugten Nd. zusammen mit der Lsg., so geht er in die unl. Modifikation über. Natürlich fällen auch l. Salze der schweren Metalle, Phosphorwolframsäure, Ferrocyankalium etc. Wie dagegen das aschefreie Albumin aus seiner Lsg. nicht durch Siedehitze gefällt wird, so wird es auch weder durch A., noch durch Ä., noch durch Phenol oder Tannin gefällt. (B. **22**. 3046—52. 9/12. [Nov.] 89. Halle a. S.) SACHSSE.

**G. Corin** und **E. Bérard**, *Die Albuminoidsubstanzen des Hühnereiweifses*. Vff. untersuchten Eiweifs von Hühnereiern, welches sie von saurer Rk. fanden. Sie neutralisierten mit verdünnter Kalilauge und setzten dann Essigsäure bis zu schwach saurer Rk. zu. Beim Erhitzen trat zuerst Opaleszenz, dann Koagulation und Bildung eines Nd. bei 57,5° ein, dann nach Filtrierung und schwacher Ansäuerung wieder bei 67°, 72°, 76° und 82°. Es bestehen also in dem Eiweifs fünf verschiedene Albumine (vgl. **89**. I. 434). Nach Zusatz von Magnesiumsulfat gewannen Vff. aus der ursprünglichen Eiweifslsg. einen Nd. von Paraglobulinen, deren Lsg. zum Teil bei 57,5°, zum Teil bei 57° koagulierte. Vff. schlagen für beide Substanzen die Namen *Ovoglobulin α* und *Ovoglobulin β* vor. Der Unterschied zwischen den Albuminen und Globulinen soll nach Meinung der Vff. nicht so scharf sein, wie gewöhnlich angenommen wird, da die Albumine nach Erwärmung bis zur Opaleszenz mit Magnesiumsulfat ebenfalls einen Nd. gaben. Im gefaulten Ei sind die fünf albuminoiden Substanzen noch vorhanden, aber die Menge an Peptonen ist gröfser geworden. Die die Farbe und Fluoreszenz bedingenden Stoffe haben sich geändert. (AB. **9**. 1.; CPh. 1889. II. 412. 23/11.) SACHSSE.

**Richard Altmann**, *Über Nucleïnsäuren*. Hierunter sollen organische Phosphorverbb. verstanden werden, welche sich aus verschiedenen Nucleïnen abspalten lassen und sich durch einen höheren P-Gehalt auszeichnen, als diese selbst ihn haben. Sie sind wie die Nucleïne in alkal. und ammoniakalischem W. l., werden jedoch im Gegensatz zu diesen daraus durch Übersättigen mit Essigsäure nicht gefällt, wohl aber durch einen geringen Überschufs von HCl und anderen Mineralsäuren, besonders unter Zusatz von A. Durch grofsen Überschufs der Mineralsäuren tritt besonders ohne Zusatz von A. wieder Lsg., und je nach der Stärke der Konzentration und der Dauer der Einw. Zers. ein. In saurer Lsg. fällen die Nucleïnsäuren, solange sie noch nicht zers. sind, Eiweifs in ausgezeichneter Weise, auch Albumosen werden gefällt. Diese Fällungen, welche P haltig, in alkalischem und ammoniakalischem W. l., durch Essigsäure und HCl fällbar und gegen Pepsin resistent sind, dürften wohl das vorstellen, was man bisher gemeiniglich als Nucleïne bezeichnet hat. Die Nucleïnsäuren stellen in getrocknetem Zustande weifse Pulver dar, welche bei voll-

ständigem Verbrennen eine kaum merkbare Asche hinterlassen, wenn durch stärkeres Glühen auch die $P_2O_5$ verflüchtigt ist. Der normale P-Gehalt der reinen Nucleïnsäuren scheint etwas über 9,5% zu liegen. Das trockene Pulver derselben auf feuchtes Lackmus gebracht, rötet dasselbe intensiv. Die Nucleïnsäuren sind vom Vf. zunächst aus Hefe, Kalbsthymus, Eidotter und Lachssperma dargestellt worden. Die Methoden der Darstellung der Nucleïnsäuren aus diesem verschiedenen Material werden vom Vf. ausführlich beschrieben. (DBR. 1889. 524—36. 6/12. [August] 89. Leipz.) SACHSSE.

**R. A. Cripps**, *Rosmarinöl.* Vf. erhielt vier Proben von Rosmarinöl, von denen zwei mit Petroleum, zwei mit A. verfälscht waren. In den ersteren Proben liefs sich die Verfälschung durch Abdampfen des Öls auf dem Wasserbade, bis der Geruch nach Rosmarinöl verschwunden war, nachweisen; zudem war die Löslichkeit des Öls in A. verändert. Während sich ein Teil normalen Rosmarinöls in 5 Teilen A. vom D. 0,838 l., waren die mit Petroleum verfälschten Proben in 20, bezw. 30 Teilen A. l. Die Lagg. waren von gelber Farbe, und die eine zeigte Fluoreszenz. Die mit A. verfälschten Proben färbten sich mit Magenta und waren in bezw. $4^1/_2$ und $3^1/_2$ Teilen A. vom D. 0,838 l. (PTr. [3.] **1013**. 405.) BODLÄNDER.

**R. A. Cripps**, *Notiz über Cajeputöl.* Ein Linimentum Crotonis, aus A., Crotonöl und Cajeputöl bereitet, zerfiel in zwei Schichten, die sich nur beim Erwärmen mischten, in der Kälte aber wieder trennten. Die Ursache dieses abnormen Verhaltens sucht Vf. in dem angewandten Cajeputöl, da derselbe A. und dasselbe Crotonöl schon andere normale Linimente geliefert hatte. Das in den Handel kommende Cajeputöl variiert in seiner D. von 0,8945—0,926; das mit D. 0,8945 gab mit Crotonöl und A. kein genügendes Liniment. Es mufs für Cajeputöl D. 15,5 zwischen 0,922 und 0,926 gefordert werden. (PTr. [3.] **1013**. 415.) BODLÄNDER.

**Frank D. Dodge**, *Öle aus indischen Gramineen. Vorläufige Mitteilung.* Vf. beschäftigte sich zunächst mit dem Citronellöl aus Andropogon nardus, welches zuletzt von KREMERS (**88**. 898) untersucht worden ist. Das reine, von Kerosin freie Öl ist klar, hellgrünlich gelb, von brennendem Geschmack und starkem, aromatischem Geruch, $D^{15}$. 0,8770, $D^{20}$. 0,8750. Es geht bei der Destillation bei 200—240° über und hinterläfst 10% eines dicken öligen Rückstandes. Zur Abscheidung eines Aldehydes wurde das Öl mit einer gesättigten Lsg. von Natriumsulfit geschüttelt, wobei es unter starkem Erwärmen erstarrt. Durch Verdünnung mit Ä. und Abpressen erhält man die Bisulfitverb. leicht in reinem Zustande. Sie wurde mit Soda gemischt, und der freigemachte Aldehyd wurde im Dampfstrome destilliert. Das Destillat wurde über Chlorcalcium getrocknet; es ist ein farbloses Öl von eigentümlichem, nicht unangenehmem Geruch, schwacher Rechtsdrehung, K. 202—207, $D^{25}$. 0,8509, DD. 5,405 statt 5,34 dem für die Zus. $C_{10}H_{18}O$ berechneten Werte. Vf. nennt die Verb. Citronellaldehyd; er ist mit Borneol und Geraniol isomer. Der Aldehyd addiert zwei Atome Brom, beim Erwärmen des Dibromids spaltet sich HBr ab, und bei Destillation des Rückstandes im Dampfstrome geht ein dem Cymol ähnliches Öl über. Bei Reduktion der essigsauren Lsg. des Aldehyds mit Natriumamalgam entsteht der Citronellalkohol, K. 225—230°, Zus. $C_{10}H_{20}O$, ein angenehm rosenartig riechendes Öl. Mit Phenylhydrazin bildet der A. keine Verb., wohl aber der Aldehyd, doch konnte dieselbe nicht isoliert werden. Die dem Aldehyd entsprechende Säure wurde noch nicht erhalten, bei Oxydation mit Permanganat entsteht vermutlich Valeriansäure. Wird der Aldehyd mit $P_2O_5$ behandelt, so entsteht ein bei 175—178° sdd. Öl, dessen Zus. zwischen $C_{10}H_{14}$ und $C_{10}H_{16}$ liegt, und aufserdem ein noch nicht näher untersuchter, phosphorhaltiger krystallinischer Körper.

Vf. glaubt, schon aus diesen nur als vorläufige hingestellten Ergebnissen den Schlufs ziehen zu dürfen, dafs der Aldehyd ein *β-Methyl-δ-isobutylallylacetaldehyd* der Formel $C_4H_9.CH : CH(CH_3).CH_2.COH$ ist.

Aufser dem Aldehyd sind aus dem Öl noch zwei bei 177 und bei 222° sdd. Fll. isoliert worden; sie wurden durch fraktionierte Destillation des vom Ä. befreiten Filtrats vom Bisulfitnd. erhalten. Das bei 177° sdd. Öl hat annähernd die Zus. $C_{10}H_{16}$ und die DD. 4,70 und ist vielleicht mit Limonen identisch. Das Öl von K. 222 hat $D^{26.5}$. 0,8741 ist mit dem Citronellalkohol, der aus dem Aldehyd durch Reduktion erhalten wurde, sehr wahrscheinlich identisch, wiewohl die Analysen des noch nicht ganz reinen Körpers nicht ganz der Formel $C_{10}H_{20}O$ entsprechende Ergebnisse geliefert haben. Wie der A. aus dem Aldehyd liefert auch die bei 222° sdd. Fraktion eine Acetylverb. von charakteristischem Geruch. — Vf. wird auch die Öle anderer indischer Gramineen untersuchten (AmCh. **11**. 456—69; School of Mines, New-York.) BODLÄNDER.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

**B. Proskauer,** *Über die Gefährlichkeit der Carbonöfen.* Nach PETRI's Verss. (**89**. I. 815) entwickelte ein aus dem Handel bezogener Natroncarbonofen Nr. 0 von ALWIN NIESKE in Dresden CO. Letzterer bezweifelte die Richtigkeit der PETRI'schen Unters., weshalb Vf. in Ggw. des Fabrikanten einen von diesem selbst gelieferten u. geheizten Ofen Nr. 0 auf die Abgabe von CO prüfte. Es stellte sich heraus, dafs auch dieser Ofen CO an die Zimmerluft abgiebt. Das dem Ofen beigegebene Rauchabzugrohr leitete die Verbrennungsprodukte aus dem Ofen nicht ab, zeigte vielmehr eine schwach von aufsen nach innen saugende Wirkung. Somit sind die Versuche PETRI's bestätigt. (ZH. **7**. 186—87. Berlin. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

**V. Budde,** *Neue Konstruktionen für Dampfdesinfektionsapparate nebst Versuchen über ihre Funktionsfähigkeit.* Vf. beschreibt eiförmige Desinfektionsöfen für Wasserdampf und betont, dafs die bakteriologische Unters. die Aufgabe hat, den Grad der für eine zuverlässige Desinfektion notwendigen physikalischen Bedingungen zu fixieren; um aber die Anwesenheit dieser Bedingungen zu kontrollieren und um die zweckmäfsigsten Methoden für ihre Herbeischaffung zu eruieren, bedarf es physikalischer Präzisionsinstrumente (Kontaktthermometer u. dergl.). In der Dampfkondensation haben wir ein mächtiges Mittel, die Erwärmung sowohl des Desinfektionsraumes, als des Inneren der Objekte zu befördern, dadurch kann man Temperaturgrade über 100° entwickeln und so die Desinfektionswirkung sichern und beschleunigen. Die Abhandlung enthält noch andere, die Desinfektionstechnik beschäftigende Fragen. (ZH. **7**. 268—306. Nov. 89. Kopenhagen.) PROSKAUER.

**Wilhelm Gintl,** *Gutachten über Industrieanlagen.* 3. *Petroleumraffinerie.* Das Gutachten wurde anläfslich einer Erhebung über ein Konsensgesuch abgestattet und enthält die Einzelheiten des Betriebes einer Petroleumraffinerie. Es werden darin die notwendigen Anordnungen zur Reinhaltung der Luft in den Fabrikräumen, sowie in der Umgebung erläutert. (Österr. Sanitäts-Beamte **2**. 225—34. 257—63. 289—98.) PROSKAUER.

**H. Beckurts,** *Zur Bildung von Schwefelzinn in den Weifsblechbüchsen.* Vf. verteidigt sich gegen REUSS (**89**. II. 980), der wahrscheinlich auf Grund unvollständiger Referate seine Kritik gegen den Vf. geübt hat. Die Bildung des sog. moirée metallique durch die in den Konserven pflanzlichen Ursprungs enthaltenen Säuren ist dem Vf. vollkommen bekannt, aber darum hat es sich auch gar nicht gehandelt, sondern um einen dunklen Beschlag, welcher nach den Unterss. des Vf. von Zinnsulfür veranlafst wird. Gegen die Art und Weise, wie Vf. die Gegenwart von Zinnsulfür nachgewiesen, hat REUSS eingewandt, dafs beim Erwärmen von reinem Weifsblech mit mehrfach Schwefelammonium Schwefelzinn in Lsg. ginge, und somit selbst auf dem reinsten Weifsblech Schwefelzinn gefunden werden würde. Vf. bestreitet dies und

verweist auf einen von NEHRING ausgeführten Vers., bei welchem einerseits reines Weifsblech, andererseits solches mit Sulfidbeschlag 5 Minuten mit Schwefelammon auf 50° erwärmt wurde. In dem ersten Falle ging noch kein Milligramm, im zweiten 0.0106 g Sn in Lsg. Auch die zweite Methode hat REUSS bemängelt, wonach man das beschlagene Zinn mit einem Wattebausch abreibt und denselben dann mit Salzsäure (nicht verd. Salzsäure, wie irrtümlich in dem von REUSS benutzten Referate über Vfs. Arbeit gestanden) erwärmt, um den $H_2S$ auf Silberpapier nachzuweisen. Wenn REUSS dies durch den As- oder Sb-Gehalt des Zinns erklären will, so ist dagegen einzuwenden, dafs einmal selbst bei festem und anhaltendem Reiben einer blanken Weifsblechbüchse nur so minimale Mengen von Sn an dem Wattebausch haften bleiben, dafs dessen As- oder Sb-Gehalt zur Färbung des Papiers keine Veranlassung giebt, und dafs zweitens der durch $H_2S$ hervorgerufene gelbe Fleck durch sein Verhalten gegen W. von dem durch Phosphor-, Arsen- und Antimonwasserstoff bewirkten unterschieden ist. (ChZ. **13**. 1523. 16/11. 89.) SACHSSE.

**J. Brand**, *Schweflige Säure in Konserven.* $SO_2$ wird in erstaunlicher Menge zum Konservieren von Gemüse angewendet, obgleich dasselbe für Bier (schon in einer Menge von 10 mg) und für Wein (20 mg) als unzulässig erklärt worden ist. Eine Spargelkonserve, aus einer Rheinischen Fabrik bezogen, enthielt, nach der Methode HAAS bestimmt, 0,157% $SO_2$, also 157 mal mehr, als für Bier gestattet ist; in der Fl. der Büchse befand sich aufserdem noch 0,195% gebundene (jedenfalls durch Oxydation der $SO_2$ entstandene) $H_2SO_4$. Der Zusatz der Sulfite wird aus den Spargeln bei der Zubereitung durch Auswaschen etc. nicht entfernt, da der gröfste Teil von den Spargeln eingesaugt ist. Ein Spargelstück mittlerer Gröfse enthält ca. 30 mg $SO_2$. (Separatabdr. BIGw. 1889. Nr. 47.) PROSKAUER.

**Eug. Mattei**, *Beitrag zur praktischen Hygiene.* I. *Desinfizierende Wirkung der gewöhnlichen Seifen.* Vf. hat in methodischen Verss. den Einfluſs der gemeinen Waschseife auf die Cholera- und Typhusbacillen, den Staphylococcus aureus u. den Bacillus des Karbunkels geprüft. Der Cholerabacillus verschwindet in verd. und konz. Seifenlsgg. sehr rasch, die Typhusbacillen sind bei konz. Seifenlsg. widerstandsfähiger, der Staphylococcus pyogenes aureus ist weit resistenter, als die beiden früheren Arten. Vf. verwahrt sich, diese Schlüsse auch auf die Resultate des Waschens in den Wäschereien übertragen zu wollen, in denen einerseits ungleich gröfsere Mengen von Infektionsstoffen zu entfernen sind, andererseits sicher nicht mit der nötigen Exaktheit verfahren wird. Doch kann für Typhus- und Cholerabacillen wenigstens eine Abschwächung der Virulenz gehofft werden, die für die resistenteren Mikroben, den Staphylococcus aureus und dem Karbunkelbacillus, nicht zu erwarten ist. II. *Über Schottelius' Methode der bakterioskopischen Diagnose der Cholera asiatica und Cholera nostras.* Vf. prüfte, ob diese Methode, bei welcher die KOCH'schen Vibrionen der asiatischen Cholera in alkal. faulenden Nährlsgg. sich reichlich vermehren, ein Mittel giebt, die FINKLER'schen Vibrionen der Cholera nostras von den ersteren zu unterscheiden. Die Unters. ergab, dafs beide Bacillen sich in faulenden alkal. Nährlsgg. reichlich vermehren und als kommafähige Bacillen von den übrigen in Stühlen vorkommenden Mikroorganismen sich mit Sicherheit unterscheiden lassen. Dagegen läfst sich damit keine über geringe Differenzen der Entwickelung hinausgehende präzise Differentialdiagnose zwischen den Bacillen der Cholera nostras und asiatica stellen. Doch ist die Methode SCHOTTELIUS gleichwohl wertvoll, da in beiden Erkrankungsfällen strenge prophylaktische Mafsregeln indiziert sind. III. *Vorkommen des Tuberkelbacillus unter der Oberhaut der Phthisiker.* Vf. hat sich überzeugt, dafs der nach Reinigung der Haut sezernierte Schweifs der Phthisiker keine Tuberkelbacillen enthält. War die Haut aber nicht gereinigt, dann fanden sich an der Haut der Hände, im Schmutz unter den Fingernägeln, an den Barthaaren, am Kopfhaar, an den Kopf-

und Kleiderbürsten, Kämmen und Kleidern Tuberkelbacillen vor. (Boll. delle reale Accademia med. di Roma **15**. 1. 32. CPh. 1889. II. 415—17. 23/11. 89.) SACHSSE.

**L. Rösler**, *Über Saccharin.* Vf. publiziert ein Gutachten, welches er auf Wunsch der Firma FAHLBERG, LIST & Co. nach einigen mit ihrem Saccharin ausgeführten Verss. zusammengestellt hat. Von den in demselben beantworteten Fragen interessieren uns die folgenden: Ein Zusatz von 0,001% Saccharin verbessert einen geringen saueren Weifswein schon merkbar, ein Zusatz von 0,002% ganz deutlich, und ein solcher von 0,003% ganz auffallend. 0,004% macht den Wein bereits deutlich süfs. Daher ist, wenn es sich um eine blofse Verbesserung des Weines handelt, ein gröfserer Zusatz als 0,003% (3 g pro hl) nicht anzuraten. Während das Saccharin fast 300 mal so süfs ist, als Rohrzucker, zeigt es gegenüber dem Honig, Traubenzucker und Glycerin annähernd die 450 fache Süfse. Die gärungshemmende Wirk. des in W. gel. Saccharins bis zu einer Menge von 50 g pro hl ist eine minimale; dagegen wurde durch Zusatz einer alkoh. Lsg., entsprechend 0,5 g Saccharin pro Liter, die Gärung vollkommen unterdrückt. Das gleiche Verhalten zeigt das Saccharin der Rahmbildung und der Essigbildung gegenüber.

Die Eigenschaften eines echten Ausbruchweines lassen sich durch einen mit Saccharin versüfsten gewöhnlichen Wein ebenso wenig ersetzen, als durch einen mit Rohrzucker erzeugten Süfswein. Hingegen kann das Saccharin vorzügliche Dienste leisten bei solchen Medizinalweinen, welche ohne Zuckerzusatz einen bitteren oder zusammenziehenden Geschmack besitzen, also bei Wermutwein, Wein mit Chininzusatz, mit Eisenpräparaten etc. Die Art der Anwendung des Saccharins als Zusatz zum Weine ergiebt sich aus den angestellten Versa.: es ist blofs die alkoh. Lsg. des in W. wl. Saccharins zu empfehlen. Am einfachsten wäre es, sich eine Lsg. vorrätig zu halten, welche in 1 l 95%igen A. 20 g Saccharin enthält. Der oberste Sanitätsrat hat hinsichtlich der Anwendung des Saccharins sein Gutachten dahin abgegeben, dafs dasselbe in den kleinen Mengen, welche allein als Zusatz zu Weinsorten in Frage kommen können, als unschädlich zu bezeichnen sei. Die Anwendung ist zulässig, wenn der Zusatz deklariert wird. (ZNH. **3**. 222—25. Nov. [24/7. 89.] Chem.-physiol. Vers.-Stat. Klosterneuburg.) PROSKAUER.

**F. Filsinger**, *Chemische Untersuchung von Kakaoerzeugnissen.* Die Unters. des Vfs. wurden im Auftrage des Verbandes deutscher Schokoladefabrikanten ausgeführt, um sichere Anhaltepunkte für die Beurteilung der Fabrikate bei ihrer Prüfung auf fremde Beimischungen zu gewinnen. Da bei Verfälschungen der Schokolade in erster Linie der Zusatz fremder Fette eine Rolle spielt, so wurde zunächst die echte Kakaobutter verschiedener Abstammung studiert. Zunächst wurde der F. ermittelt; derselbe darf erst bestimmt werden, nachdem mindestens drei Tage nach Füllung der Kapillaren vergangen sind. Bei 27 vom Vf. und 27 von HENKING ausgeführten Bestimmungen schwanken die F. der Kakaobutter zwischen 32,1 und 33,6°. Die schon länger als Zusätze zu Schokoladen bekannten flüssigen Fette, wie Sesam- und Erdnufsöl, sowie auch Kokosbutter, drücken den F. herab, während Zusätze von Rinds- und Hammeltalg denselben erhöhen würden. Ein weiteres wichtiges Kennzeichen ist die HÜBL'sche Jodzahl. Es zeigte sich, dafs die Jodzahl des Kakaofettes zwischen 34 und 37,5 schwanken kann, und dafs ferner das Alter der Jodlsg nach Ablauf der ersten Woche ohne Einfluss auf das Resultat bleibt. Weiter wurde die KÖTTSDORFER'sche Verseifungszahl ermittelt. Dieselbe schwankte zwischen 192—202.

Um über die Beschaffenheit eines Kakaofabrikates Auskunft zu gewinnen, sind folgende Bestimmungen auszuführen. 1. *Aschebestimmung.* Übersteigt das Resultat bei reinen Kakaomassen, bezw. entöltem Kakao, 5% und bei Schokoladen 2,5—3%, so ist die Asche weiter qualitativ zu untersuchen. 2. *Fettbestimmung.* In dem getrockneten Fette sind zu ermitteln: F., HÜBL'sche Jodzahl und KÖTTSDORFER'sche

Verseifungszahl. Lassen die Ergebnisse Zweifel entstehen, so sind noch die Atherprobe nach BJÖRKLUND und die Ae.-A.-Probe nach FILSINGER anzuschliefsen. Die Notwendigkeit, die letzteren beiden Proben anzustellen, wird indes nur ganz ausnahmsweise vorliegen. 3. *Zuckerbestimmung.* Das halbe Normalgewicht einer sorgfältig gewonnenen Durchschnittsprobe wird in einem 100 ccm Kölbchen mit W. von Zimmertemperatur unter häufigem Schütteln aufgeweicht, durch Bleiessig (unter Vermeidung eines Überschusses) die Lsg. geklärt, zu 100 ccm aufgefüllt, nach dem Absetzen durch ein trockenes Filter filtriert und im 200 mm Rohr mittels des Apparates VENTZKE und SCHEIBLER oder des Halbschattenapparates von SCHMIDT und HÄNSCH und des grofsen WILD'schen Polaristrobometers polarisiert. Da man in den Kakaobohnen, bezw. der zur Schokoladefabrikation verwendeten Kakaomasse durchschnittlich 50% Fett annehmen kann, so giebt die Differenz aus der Summe des Zuckers und des Fettes von 100 den Gehalt an sog. fettfreier Kakaomasse und bei Schokoladen mit Mehlzusatz einschliefslich dieses, aus welchen Zahlen nicht selten schon wichtige Schlüsse bezüglich eines Fettzusatzes überhaupt abgeleitet werden können. Schliefslich weist Vf. noch auf die Wichtigkeit der mikroskopischen Prüfung hin (ChZ. Rep. **13**. 309. 16/11. 89.) SACHSSE.

**M. Schrodt.** *Über die Zusammensetzung von Büffelmilch.* Die Milch war Morgenmilch von vier Kühen aus Ungarn und enthielt (bei $D^{15}$. 1,0330) 83,75% W. 7,22% Fett, 3,65% Eiweifsstoffe, 4,568% Milchzucker u. 0,744% Asche. Letztere war folgendermafsen zusammengesetzt: $K_2O$ 14,16%, $Na_2O$ 6,12%, CaO 33,76%, MgO 3,24%, $Fe_2O_3$ 0,177%, $P_2O_5$ 34,037%, Chlor 7,39%, $SO_3$ 2,93%. (Jahresb. Milchw. Vers.-Stat. Kiel. 1887/88. 8; VNa. **4**. 137—38.) PROSKAUER.

**A. Gawalowski**, *Das Schauscher'sche Milchpulver.* Dasselbe besteht nach SCHAUSCHER aus 1 g chem. reinem $FeSO_4$, 2 g NaCl, 5 g Caseïn, 8 g $NaHCO_3$, 550 g Milchzucker und 25 g $Na_2HPO_4$. Ein Efslöffel dieses Präparates in 0,5 l W. gel., dem das Eiweifs von einem Hühnerei beigegeben ist, soll eine künstliche Milch geben. Vf. warnt vor der grofsen Menge Eisen. (ZNH. **3**. 97; VNa. **4**. 144.) PROSKAUER.

**F. Lehner,** *Neues Verfahren zur Gewinnung von Lab und Pepsin.* Statt, wie SOXHLET es thut, zur Labgewinnung eine Mineral- oder organische Säure zu verwenden, dient hier zur Abscheidung der Schleimstoffe die $CO_2$. Diese wird schon während der Extraktion des Labmagens im Verein mit schwacher NaCl-Lsg. angewandt. Ist die Lsg. auf 10% Kaligehalt gebracht, so wird sie unter 5 Atmosphären mit $CO_2$ übersättigt, wodurch alle Schleimstoffe, aber nicht Chymosin und Pepsin gefällt werden. Dann wird filtriert, der NaCl-Gehalt auf 20% gebracht, durch Säure das Chymosin ausgeschieden und das noch verbleibende Pepsin in bekannter Weise gewonnen. (Molk. Z. **3**. 173; VNa. 145—46.) PROSKAUER.

**Ant. Belohoubek**, *Bericht über die Untersuchung des löslichen holländischen Kakao.* Die Unters. bezieht sich auf das Erzeugnis der Firma C. J. VAN HOUTEN und ZOON in Weesp. Die mikroskopische Unters. ergab hauptsächlich Fragmente von Kotyledonen des Kakaosamens mit spärlichen Fragmenten der Samenhülle. Die chemische Unters. ergab: 1,7375% Theobromin, 33,2718% Fett, 34,8036% stickstofffreie Extraktivstoffe (Stärke und deren Derivate, Zucker, Gerbstoff, Phlobaphene, Harz etc.), 14,4656% Eiweifsstoffe, 3,8852% Holzstoff, 7,8814% Asche, 0,0867% feinen Sand, 3,8682% Feuchtigkeit. 100 Tle. Asche enthalten 52,8877% $K_2O$, 2,1419% $Na_2O$, 10,4524% MgO, 1,5578% CaO, 0,2266% $Fe_2O_3$, 0,1485% $Al_2O_3$, 0,0204% MnO, 24,9093% $P_2O_5$, 2,5585% $SO_3$, 3,4525% $CO_2$, 0,7843% $SiO_2$, 0,8922% Cl, 0,0867% Sand u. dgl., Spuren CuO und $Li_2O$. Gegenüber der Zusammensetzung der Kakaobohnen selbst erscheinen im untersuchten Erzeugnisse die Aschenbestandteile um mehr als 100% vermehrt, was der holländischen Erzeugungsweise zuzuschreiben ist. Auch die Alkalien sind reichlicher vertreten, insbesondere $K_2O$, während MgO und CaO, be-

sonders aber $P_2O_5$ vermindert erscheint. Nicht minder ist der Eiweifsgehalt infolge der Behandlung mit Alkalicarbonaten vermindert. (Č. **7**. 311—16. Böhm. Technik. Prag.) JANEČEK.

**B. Proskauer**, *Die sog. „Frankfurter Essigessenz"*. Dieselbe erwies sich als eine reine konz. Essigsäure mit einem Gehalte von 79,4% Hydrat (in 100 g), welche mit Spuren eines Äthers, wahrscheinlich als Geschmackskorrigens, versetzt ist. Die Essenz enthält keine konservierende Zusätze, ergab nur 0,022% Rückstand und 0,003% Asche ($Fe_2O_3$). Ihr K. liegt zwischen 105—116°, $D^{15}$. 1,0748. Die Essenz ändert sich selbst nach dem Verd. mit W. nicht; Essigälchen gingen darin zu Grunde. Der nach der Vorschrift der Fabrikanten Gebr. WOLFFGANG in Berlin aus der Essenz angefertigte Einmache- bezw., Speiseessig würde jedoch eine geringere Konzentration besitzen, als die im Handel mit den entsprechenden Bezeichnungen befindlichen Präparate. In der Praxis scheint sich, wie Anfragen bei Krankenhäusern und Vereinsküchen darthaten, die Frankfurter Essigessenz zu bewähren. (PCH. **30**. 675—76. 14/11. 89. Berlin. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

**Ant. Belohoubek**, *Das Shoyn*. Mit diesem Namen belegen die Engländer ein aus der Sojabohne in Indien, China und Japan bereitetes Genufsmittel in flüssiger Form, welches im Laufe der letzten Jahre auch Eingang in Europa gefunden hat. Bei der Bereitung des Shoyns geht man etwa in nachstehender Weise vor. Man kocht die Sojabohnen mit einer entsprechenden Menge W., bis sie die gewünschten Grade von Weichheit erlangt haben, worauf dieselben mit gleichen Mengen von grobzerriebenem oder zerstofsenem Weizen oder Gerste oder von beiden versetzt und zu einem gleichartigen Brei verarbeitet werden. Derselbe wird in passend bedeckten Gefäfsen an einem warmen Orte einer Gärung überlassen, welche zwei bis drei Monate dauert, ohne dafs man weifs, ob diese Gärung eine Selbstgärung oder unter Zusatz eines Fermentes erfolgt, wahrscheinlich ist indessen letzteres der Fall. Nach beendigter Gärung, während welcher die M. häufig durchgerührt werden mufs, wird die dickbreiige Fl. mit einem entsprechenden Anteile Kochsalz und mit zwei Teilen W. versetzt, in einem irdenen Gefäfse gut durchgerührt und einer Art Nachgärung überlassen, worauf dieselbe durchgeseiht und das konsistente trübe Filtrat in hölzerne Gefäfse gefüllt wird, um in denselben längere Zeit zu lagern. Je länger diese Ablagerung dauert, desto klarer wird die Fl., und einen desto angenehmeren Geschmack und Geruch erlangt dieselbe. Das vom Vf. analysierte Shoyn war kastanien- bis rotbraun, und sein Geruch erinnerte anfänglich an den des Malagaweines, später an frisch gebackenes Brot. Mikroskopisch liefsen sich darin Saccharomyceszellen und Bakterien nachweisen. Die quantitative Analyse ergab folgende Resultate in 100 Gewtln. des Shoyns:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Eiweifs | 1,058% | Alkohol | 1,602% |
| Peptone | 3,115 „ | Flüchtige Säuren | 0,110 „ |
| Andere N-haltige | 3,035 „ | Nichtflüchtige Säuren | 0,655 „ |
| Fett | 0,609 „ | Asche | 16,263 „ |
| Zucker (als Dextrose) | 2,467 „ | Wasser | 66,120 „ |
| N-freie Extraktivstoffe | 4,966 „ | | |

Der N-Gehalt betrug 1,15328%. Die Ggw. des Äthylalkohols wurde bisher von anderen Untersuchern übersehen, die Mengen der Peptone und Mineralstoffe müssen als sehr erhebliche bezeichnet werden. Letztere bestanden zu 81,14% aus Chlornatrium, zum Reste aus anderen Mineralstoffen, worunter Kali und Phosphorsäure. Das Shoyn wird zur Bereitung von Brühen, insbesondere für Fleischgerichte verwendet. Zum unmittelbaren Genusse als gegorene Fl. dürfte sich dasselbe wegen des hohen Kochsalzgehaltes kaum eignen. (ZBr. 1889. 433—37. 15/11.) SACHSSE.

**C. A. Goessmann**, *Eine Analyse der weifsen Sojabohne.* In der Trockensubstanz war enthalten in Prozenten:

| | Rohasche | Rohfaser | Fett | Protein | N-freie |
|---|---|---|---|---|---|
| In den Samen | 5,22 | 5,35 | 21,89 | 33,36 | 34,18 |
| Davon verdaulich | — | 14,5 | 89,8 | 90,0 | 62,0 |
| Andere Probe | 5,57 | 5,15 | 18,42 | 35,98 | 34,88 |
| Davon verdaulich | — | 14,5 | 89,8 | 90,0 | 62,0 |
| Ganze Pflanze | 6,47 | 20,76 | 5,62 | 15,87 | 51,28 |
| Davon verdaulich | — | 34,75 | 65,07 | 57,45 | 64,51 |

An Aschenbestandteilen wurden gefunden:

| | $H_2O$ | CaO | MgO | $K_2O$ | $Na_2O$ | $Fe_2O_3$ | $P_2O_5$ | N | Unl. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Samen | 17,38 | 0,34 | 0,87 | 2,08 | 0,17 | 0,23 | 1,85 | 5,31 | 0,09 |
| Ganze Pflanze | 6,12 | 2,77 | 1,19 | 0,62 | 0,20 | 0,13 | 0,75 | 2,38 | 0,97 |

(Massachusetts agricultural experiment station. Bull. Nr. 32. 10—12. Febr. 89; Bied. 18. 719. Okt. 89.) Sachsse.

**M. Schrodt**, *Versuche mit der dänischen verbesserten Zentrifuge von Burmeister und Wain.* Die Zentrifuge ist derart konstruiert, dafs der Eintritt der Milch in die Trommel in ungehinderter Weise vor sich gehen kann, während bei den bislang hergestellten dänischen Apparaten die Entrahmung sich in der Weise vollzog, dafs die während des Ganges der Zentrifuge in die Trommel einströmende Milch erst die senkrecht stehende Milch-, resp. Rahmschicht durchdringen mufste, um sich in demjenigen Teil der Schicht ansammeln zu können, von welchem aus die Trennung der Milch in Rahm- und Magermilch vor sich geht. Diese Vorrichtung mufs von einer Beeinträchtigung der Leistungsfähigkeit der Zentrifuge begleitet sein. Die Unterss. mit der neuen Konstruktion fielen günstig aus. Die Nr. B derselben entrahmte in der Stunde 500—550 kg Milch von einer Temperatur von ca. 28° und bei ca. 4000 Umgängen der Trommel in der Minute in durchaus befriedigender Weise. Der Ausrahmungsgrad betrug im Mittel 91,35%. Eine zweite Versuchsreihe beschäftigte sich mit der Frage der Entrahmung bei niedrigerer Temperatur und bestätigte wieder die bekannte Thatsache, dafs eine befriedigende Entrahmung der Milch unter dieser Bedingung nur auf Kosten der zu bewältigenden Menge der Milch, d. i. unter Erhöhung der Betriebskosten erfolgen kann. Bei einer durchschnittlichen Temperatur der Milch von 14,33° C. war bei 500 kg Milch der Entrahmungsgrad 89,53, bei 14,57° C. und 400 kg Milch 91,77%. Im letzteren Falle waren durchschnittlich 0,323, im ersteren 0,412% Fett in der Magermilch verblieben. (MZ. 18. 821—24. Kiel.) Prosk.

**P. Vieth**, *Milchkontrolle und Feser's Laktoskop.* Die bisher gefällten Urteile über das Feser'sche Laktoskop entsprangen weniger praktischen Unters., als solchen, welche im Laboratorium von Chemikern unter günstigen Bedingungen ausgeführt worden waren. Vf. teilt aus einem Berichte des kanadischen Regierungschemikers Th. Macfarlane eine Zusammenstellung von seitens der kontrollierenden Beamten gemachten Angaben über untersuchte Milchproben und ferner die Resultate der Analysen der letzteren, soweit sie beanstandet worden waren, mit; diese entstammen also der praktischen Milchkontrolle. Die gröfsten Abweichungen der analytischen von den laktoskopischen Fettbestimmungen waren + 1,07 und — 1,72%. Bei Milch mit niedrigem Fettgehalte (teilweise entrahmter Milch) gehen die laktoskopischen Angaben sehr weit über die Wahrheit hinaus, bei sehr fettreicher Milch bleiben sie hinter der Wahrheit ebenso bedeutend zurück. Nur bei Milch, welche 2—4% Fett enthält, halten sich die mittleren Abweichungen in den zulässigen Grenzen, doch schwanken sie noch immer sehr weit. Bei Milch mit 3—4% Fett betrugen von 114 Unterss. in 83 Fällen (oder 73%) die Differenzen über 0,2%, in 67 Fällen

(59%) 0,3%, in 50 Fällen (44%) über 0,4%, in 40 Fällen (35%) über 0,5%. Trotz dieser Ergebnisse, welche wenig befriedigende sind und für die häufig gehegte Ansicht sprechen, daſs das FESER'sche Laktoskop für die Marktkontrolle ohne Bedeutung sei, scheint dennoch MACFARLANE mit dem Apparate zufrieden zu sein. Derselbe hebt allerdings hervor, daſs die kontrollierenden Beamten den Fettgehalt in beanstandeten Milchproben in der Mehrzahl der Fälle zu niedrig gefunden hätten, und hofft, daſs die Veröffentlichung der auf analytischem und laktoskopischem Wege erhaltenen Resultate dazu beitragen werde, die Kontroleure in den Stand zu setzen, in Zukunft die Bestimmung genauer ausführen zu können. (MZ. 18. 864—65. London.) PROSKAUER.

**R. Wollny**, *Das Margarinegesetz und seine Gegner*. Da dem Reichstage von Hamburger Fettwarenhändlern eine Petition betr. Aufhebung des Mischverbotes von Margarine mit Butterfett unterbreitet worden ist, so erörtert Vf. an der Hand der inzwischen mit dem Margarinegesetz gemachten praktischen Erfahrungen diese Frage und legt die Motive dar, welche seiner Ansicht nach dem Wunsche um Abänderung des Margarinegesetzes zu Grunde liegen. Was den Nachweis so geringer Buttermengen, welche das Gesetz zuläſst, in der Margarine anbetrifft, so glaubt Vf., daſs die von ihm modifizierte MEISSL'sche Methode, diesen Zweck zu erfüllen, vollkommen im stande sei, u. führt als Beweis dafür seine bei 405 untersuchten Butter- u. Margarineproben gemachten Erfahrungen an. Von 108 Margarineproben ergaben:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 | Proben | 0,3 | flüchtige | Fettsäuren | = 0,3% | Milchfett |
| 9 | „ | 0,4 | „ | „ | = 0,7 „ | „ |
| 9 | „ | 0,5 | „ | „ | = 1,1 „ | „ |
| 25 | „ | 0,6 | „ | „ | = 1,5 „ | „ |
| 22 | „ | 0,7 | „ | „ | = 1,9 „ | „ |
| 17 | „ | 0,8 | „ | „ | = 2,3 „ | „ |
| 9 | „ | 0,9 | „ | „ | = 2,7 „ | „ |
| 9 | „ | 1,0 | „ | „ | = 3,0 „ | „ |
| 2 | „ | 1,1 | „ | „ | = 3,3 „ | „ |
| 3 | „ | 1,2 | „ | „ | = 3,7 „ | „ |

Eine Übertretung des Mischverbotes hat Vf. demnach nicht konstatieren können. Die Methode ergab bei Wiederholung der Bestimmung mit derselben Probe von verschiedenen Personen stets sehr befriedigende Übereinstimmung, während die Methode in der von dem Verein bayer. Vertreter der angew. Chem. festgesetzten Form gänzlich unbrauchbar spez. für den Zweck der Margarineunters. befunden wurde.

Von 297 seit dem 1/10. 87. vom Vf. unters. Butterproben muſsten 87 beanstandet werden. 82 der letzteren waren mit 20—80% Margarine versetzt. Unter den nicht beanstandeten Proben befanden sich 12, welche sich verdächtig erwiesen, da sie Zahlen zwischen 20—23 ccm $^1/_{10}$ N-Alkali lieferten. Da aber auch bei notorisch reiner Butter gröſsere Schwankungen im Gehalte der flüchtigen Fettsäuren vorkommen, so muſste von einer Beanstandung abgesehen werden. Vf. sucht weiter zu begründen, warum die Vermischung der Butter mit Margarine als ein Vergehen gegen das Nahrungsmittelgesetz anzusehen sei. (MZ. 18. 882—84. 901—4. [26/10. 89.] Kiel.) PROSKAUER.

**P. L. Jumeau**, *Über die Verfälschungen des Pfefferpulvers*. Zur Färbung behufs Erkennens fremder Gewebselemente erweist sich eine Lsg. von 5 g Jod in 100 ccm eines Gemisches gleicher Tle. A. u. Ä. sehr vorteilhaft; man nimmt die Färbung in einer Porzellanschale vor. Ist der Pfeffer rein, so erhält man ein gleichmäſsig braunes Pulver; ist dies nicht der Fall, so sieht man schon mit bloſsem Auge eigelbe Punkte, z. B. wenn gepulvertes Brot vorhanden ist. Die Cellulosebestimmung gestattet dann noch eine ungefähre Abschätzung des fremden Zusatzes; dabei wendet man an Stelle

der $H_2SO_4$ besser HCl an: 2 g des Pulvers werden bei 75° auf einem Wasserbade 6 Stdn. mit 100 ccm einer 5%igen HCl behandelt. Man läßt absitzen, dekantiert die Fl. und wiederholt die Behandlung mit 5%iger Kalilauge. Dann wäscht man die auf ein tariertes Filter gebrachte Cellulose mit sd. W., darauf mit h. 25%iger Essigsäure, dann wieder mit h. W., darauf mit A. und schließlich mit Ä. aus, trocknet bei 120° und wägt. Nach diesem Verfahren ergaben weiße und schwarze Pfeffersorten des Handels, reine Sorten etc. folgende Zahlen, auf Trockensubstanz berechnet:

Schwarzer gepulverter Pfeffer Alepy 12,9 und 11,98% Cellulose
„ „ Tellichery 11,83 „ 13,00 „

| | | | |
|---|---|---|---|
| Gepulvert. schwarz. | Saïgon . . . . | 10,78 u. 12,71% | Weißes Pfefferpulver |
| „ „ | Singapore . . . | 13,25 u. 12,98 „ | Singapore 4,25 u. 4,04% |
| „ „ | Sumatra . . . . | 13,50 u. 13,00 „ | Penang 4,25 u. 4,01 „ |
| „ „ | Java . . . . . | 11,40 u. 12,98 „ | d. Hand. 4,01% |
| „ „ | Penang . . . . | 12,22 u. 13,12 „ | Melange 3,99 u. 3,55 „ |
| „ „ | Pfeffer des Handels | 12,88 „ | Pfefferabfall 28,7 u. 26,9 „ |
| „ „ | „ gemischt . | 12,99 u. 12,01 „ | 28,6% |
| Weiße Olivenkerne | . . . . . | 53,9 u. 54,00 „ | Piment Cayenne 23,2 „ |

Die gewonnene Cellulose kann man noch weiter prüfen, indem man sie in ein Gemisch von W. u. Glycerin (D. 1,15) bringt, welches in einem Scheidetrichter sich befindet. Die Cellulose der Olivenkerne sinkt schnell zu Boden, die Cellulose des Pfeffers bleibt an der Oberfläche. Man läßt den rötlichen Absatz ab und kann ihn trocknen u. wägen. Die Färbung der Olivenkerne mit Anilinsalzen nach Chevreau giebt nicht so charakteristische Merkmale, als die mit Jod an die Hand. Die mkr. Prüfung bewährt sich bei Aufsuchung von Nußschalen u. Mandeln. (JPCh. [5.] **20**. 442—45. 15/11. 89.) Proskauer.

**K. Portele**, *Künstliche Kaffeebohnen*. Vf. hat die unter der Bezeichnung „Gassen's Kunstkaffee" gehenden Kaffeebohnen untersucht; D. 1,144, daher sind dieselben schwerer als W. u. sinken, in dieses gebracht, sofort unter. Die Kunstbohnen zerweichen oder zerfallen mit W. gekocht nicht und stimmen mit dem von Fricke unters. Präparate fast überein. Vf. fand darin:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Asche . . . . . | 2,53% | Gerbsäure . . . | 0,85 % |
| N-haltige Stoffe . . . . . | 13,93 „ | Rohzucker . . . | 0,71 „ |
| Ä-Extrakt . . . . . | 3,80 „ | Caffeïn . . . . | 0,071 „ |
| Aschefreie Rohfaser . . . . | 15,83 „ | Durch Invertieren | |
| Sonstige N-freie Extraktstoffe | 62,45 „ | Mit $H_2SO_4$ Zucker | 50,02 „ |

Mkr. erkennt man die durch den Röstprozeß deformierte Stärke von Cerealien, das Mehl einer Leguminose und, nach den gefundenen Palisadenzellen zu urteilen, Lupinenmehl. Das Caffeïn ist mit Zuckersirup zugesetzt worden; letzterer soll als Bindemittel dienen. (ZNH. **3**. 221—22. Nov. 89.; S. Michele, Landw. Landeslehranst. u. Vers.-Stat.) Proskauer.

## Analytische Chemie.

**Robert Hamilton**, *Reinigung von Fluorwasserstoffsäure für die Analyse von Silikaten*. Als Destilliergefäß dient ein aus Blei hergestellter Topf, auf dessen breiten Rand eine mit Blei übersogene Eisenplatte paßt. Die Platte wird durch Kautschuk gedichtet und mittels einer Schraube an den Rand angepreßt. Als Kondenser dient ein Schlauch von dünnwandigem, schwarzem Kautschuk, der sich in einem Liebig'schen Kühler befindet. Da die konz. rohe Flußsäure den Kautschuk angreift, destilliert man erst nach Verdünnung bis auf 25%; die zuerst übergehenden Anteile läßt man in W. treten, bis sich keine Kieselsäure mehr ausscheidet. (ChN. **60**. 252.) Bodländer.

**Alfred J. Shilton**, *Der Gebrauch von Glycerin zur Aufbewahrung von Schwefelwasserstofflösungen.* Vf. hat zwei Flaschen mit Schwefelwasserstoffwasser, von denen die eine einen Zusatz von 1 ccm Glycerin auf 50 ccm W. enthielt, längere Zeit unter gleichen Bedingungen stehen lassen und gefunden, daſs das mit Glycerin versetzte $H_2S$-W. sich länger hielt. (ChN. **60**. 335—36.) BODLÄNDER.

**Wilh. Thörner**, *Beiträge zur technischen Gasanalyse.* Für die Gasanalysen, die ausschlieſslich. mit der ETTLING-HEMPEL'schen Bürette ausgeführt werden, verwendet Vf. Büretten mit angeschmolzenem Kühlmantel. Die Dimensionen des Apparates sind aus der weiter unten folgenden Figur 14 ersichtlich. Der Apparat, Figur 8, dient zur Entnahme und Aufbewahrung der Proben, indem man *b* mit der Gasleitung, *a* mit einem Aspirator verbindet und erst den Raum bis zum Hahne mit dem zu untersuchenden Gase füllt; dann wird der eigentliche Gasballon gefüllt, indem man den Hahn *C* öffnet und das Gas eintreten läſst, oder *c* mit dem Aspirator verbindet und das Gas durch Verdrängung der Luft in den trockenen Ballon füllt. $SO_2$, $H_2SO_4$, $H_2S$ etc. werden zuerst durch Absorption aus bestimmten Gasvol. entfernt und gewichtsanalytisch bestimmt. Bei Generator-, Wasser-, Leuchtgas, Feuergasen etc. werden die schweren KW-stoffe durch rauchende $H_2SO_4$ absorbiert, CO durch salzsaures Kupferchlorür, wobei Vf. die Beobachtungen von DREHSCHMIDT (**88**. 1088) bestätigt. Wasserstoff wird durch Verbrennen des mit Luft gemengten Gases über Palladiumasbest bestimmt, Methan nach Beimengung von elektrolytischem

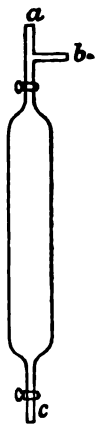



Fig. 8.

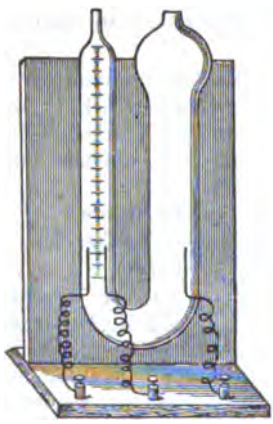


Fig. 9.

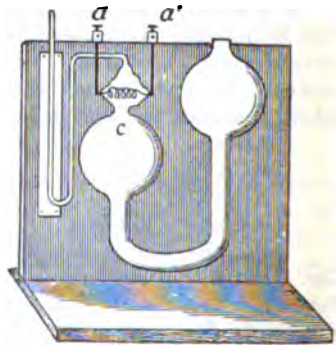



Fig. 10.

Sauerstoff in der Explosionsbürette, Figur 10; in dieselbe sind zwei Silberdrähte eingeschmolzen, die recht stark sind, damit sie sich nicht durch den Strom erwärmen und das Glas zum Springen bringen; die Silberdrähte sind durch eine Platinspirale aus dünnem Platindraht verbunden. Man leitet erst nur so viel des Gasgemenges in die Bürette, daſs die Spirale frei wird, bringt sie dann zum Glühen und läſst langsam den Rest des Gases übertreten. Durch mehrmaliges Hin- und Zurückleiten des Gases erreicht man vollständige Verbrennung des Methans. Den elektrolytischen Sauerstoff entwickelt man in dem Zersetzungsapparat (Figur 9), der mit drei Elektroden versehen ist und nach Belieben zur Darst. von Sauerstoff, Wasserstoff oder Knallgas verwandt werden kann. Soll zur Bestimmung eines Gasbestandteiles die Verbrennung mit Knallgas erfolgen, so benutzt man die Explosionspipette, Figur 11. Zur Bestimmung der $CO_2$ in Soda, kohlensaurem Kalk und ähnlichen Verbb., die

sich in der Kälte durch Säurezusatz zersetzen, benutzt Vf. den Apparat Figur 12. Man wägt die Substanz in dem Kölbchen *K* ab, füllt *C* mit HCl oder $H_2SO_4$, die mit $CO_2$ gesättigt ist, verbindet ihn mit der HEMPEL'schen Gasbürette, stellt durch

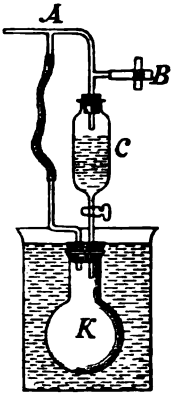



Fig. 11.

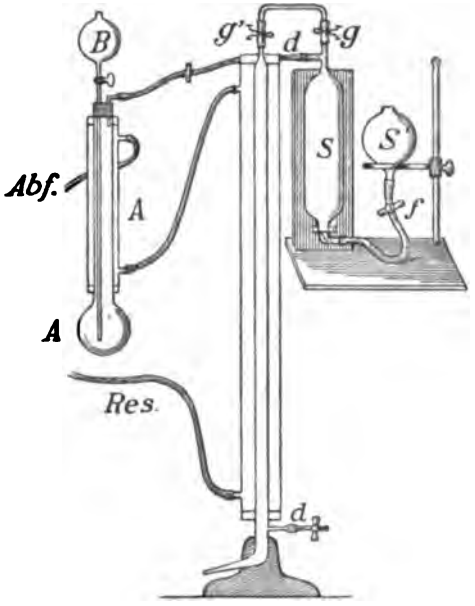



Fig. 13.

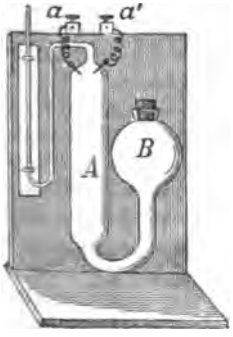



Fig. 12.

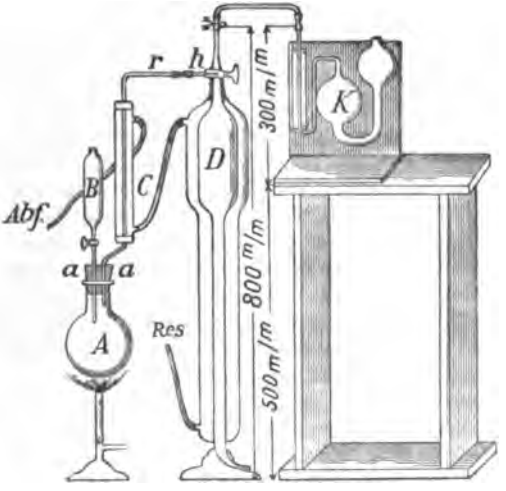



Fig. 14.

zeitweiliges Lüften des Hahnes *B* den äufseren Luftdruck in dem ganzen Apparate her und läfst die Säure tropfenweise in *K* einfliefsen. Wo wie in Bier, Wein etc.

die $CO_2$ völlig nur in der Siedehitze entweicht, verwendet man den Apparat Figur 13, bei welchem die Fl. in dem mit dem Kühler verbundenen Kölbchen *A* erhitzt wird. Ist die Entwickelung der $CO_2$ beendet, so füllt man durch das Trichterrohr *B* das Kölbchen und den Kühler mit W. und verdrängt das ganze Gasvolum in die Bürette oder in die Sammelpipette *S*. Die Bestimmung des Kohlenstoffs in Eisen u. Stahl erfolgt nach der Methode von WIBORGH (87. 968) mit Hilfe des in Figur 14 gezeichneten Apparates. In dem 150 ccm fassenden Kolben *A* werden 0,5 g Roheisen oder bis 2,5 g Stahl mit 10 ccm einer gesättigten Kupfersulfatlsg. übergossen, einige Male umgeschwenkt, und nach etwa 5 Minuten werden für jedes Gramm Eisen 5 ccm einer 100%igen Chromsäurelsg. zugefügt. Dann wird der Kolben mittels des gut eingeschliffenen Glasstopfens *a*, in welchem das Kühlrohr *C* und der Scheidetrichter *B* eingeschmolzen sind, verschlossen, u. durch letzteren werden 120—130 ccm $H_2SO_4$, D. 1,594 langsam in den Kolben einlaufen gelassen, bis derselbe bis fast an den Hals gefüllt ist. Man verbindet das Kühlrohr mit der Bürette *D*, erhitzt die Fl. im Kolben langsam bis zum Sieden und erhält darin $^1/_2$ Stunde. Man treibt durch W., welches man durch *B* einfließen läßt, den Gasrest in die Bürette, läßt so viel Luft zutreten, daß annähernd 100 ccm erreicht werden, mißt das Volum, läßt in der Kalipipette *K* die $CO_2$ absorbieren und berechnet daraus das Gewicht des entsprechenden Kohlenstoffs. Zur Umrechnung des bei Temperaturen von 7—30° u. Drucken von 736—780° gemessenen Volums $CO_2$ in Volume $CO_2$ bei 0° u. 760 mm sowie in Gewichtsmengen $CO_2$ oder C giebt Vf. ausführliche, von W. HOFMEISTER berechnete Tabellen an. Die Bürette *D* ist oben erweitert und unten verengt, um die Ablesungen möglichst genau zu machen. Die für den Kohlenstoffgehalt verschiedener Eisen- und Stahlsorten mittels des Apparates gefundenen Werte weichen von den gewichtsanalytischen nur um wenige $^1/_{100}$% ab. Die Apparate 1—6 sind von FRITZ FISCHER und RÖWER in Stützerbach in Th., der Apparat 7 ist von C. GERHARDT, Bonn, zu beziehen. (ZAng. 1889. 641—50. Osnabrück.) BODLÄNDER.

**L. van Itallie**, *Beiträge zur Untersuchung des Wassers.* Drei verschieden gefärbte Wässer, von der Nordseeinsel Ameland stammend, zeigten bei der quantitativen Unters. auf salpetrige Säure mittels Chamäleonlsg. andere Resultate, als den qualitativen Verss. entsprach, indem das W., welches die stärkste Bläuung mit Kaliumjodidstärkelsg. verursachte, nicht die größte Menge Chamäleonlsg. verbrauchte. Wie weiter an gefärbten Wässern, welche völlig frei von salpetriger Säure waren, nach zwei Methoden angestellte Verss. zeigten, liegt dieses an der Oxydierbarkeit organischer Farbstoffe mittels Kaliumpermanganat, so daß also bei gefärbten Wässern auch die Methode von FELDHAUS-KUBEL in manchen Fällen nicht anwendbar ist. — Des weiteren stellte Vf. durch eine Reihe von Verss. fest, daß die Bestimmung der organischen Substanzen im Trinkwasser bei Anwesenheit von Chloriden unrichtige Resultate giebt, und daß zwischen der angewendeten Menge Kaliumpermanganat u. der Menge des anwesenden Chlors kein bestimmtes Verhältnis besteht. (Ar. 227. 1009—12. 30/11. 89. Harlingen. [Niederlande.] Apotheke.) WACHTER.

**H. M. Vernon**, *Über Wasseranalyse.* Wenn man zur Bestimmung des organischen Stickstoffs und Kohlenstoffs im W. große Mengen desselben eindampft, erleidet man große Verluste, indem ein Teil des organischen Stickstoffs als $NH_3$ entweicht. Zweckmäßiger ist es, das Eindampfen im verd. Raum bei niedriger Temperatur vorzunehmen; es findet dann keine Zers. statt, und das Eindampfen geht schneller vor sich. Zu dem Zwecke wendet man eine mit glatt abgeschliffenem Rande versehene Schale von etwa $^1/_2$ l Inhalt an, auf welche ein dicht schließender Glasdeckel aufgelegt ist. Der Deckel hat zwei Bohrungen; mittels der einen ist die Schale mit der Luftpumpe und der zur Absorption des verdunsteten W. dienenden $H_2SO_4$ verbunden, in der anderen befindet sich ein mit Hahn versehener Trichter zum Nachfüllen des W. Damit nicht durch die bei der Verdampfung eintretende Wärme-

bindung Eisbildung erfolgt, steht die Schale in einer zweiten, durch welche ein Strom W. von Zimmertemperatur fließt. — Vf. hat selbst mit einem derartigen Apparate noch nicht gearbeitet, sondern empfiehlt nur, seine Anwendbarkeit zu prüfen. (ChN. **60**. 249—50.) BODLÄNDER.

**Albano Brand**, *Über die Anwendung von pyrophosphorsauren Doppelsalzen zur Bestimmung und Trennung von Metallen durch Elektrolyse.* Auf die Beschaffenheit eines auf elektrischem Wege reduzierten Metalles ist unter anderem die Verbindungsform, in welcher der Elektrolyt dasselbe enthält, von wesentlichem Einflusse. Besonders geeignet sind die Doppelsalze organischer Säuren, besonders der Oxalsäure. Die pyrophosphorsauren Doppelsalze verhalten sich, wie die Unterss. von G. VORTMANN (88. 767) zeigen, gegen verd. Essigsäure den oxalsauren Doppelsalzen sehr ähnlich. Das in Lsg. befindliche Doppelsalz wird durch die Säure gespalten, wobei sich in schwach saurer Fl. ein krystallinisches, wahrscheinlich saures Salz ausscheidet. Dieses ähnliche Verhalten der beiden Salzreihen veranlaßte Vf., das elektrolytische Verhalten der pyrophosphorsauren Doppelsalze zu untersuchen. Auf Zusatz einer Lsg. von phosphorsaurem Alkali zu einem in W. gelösten Metallsalze entsteht meist ein im Überschusse des Fällungsmittels unl. Phosphat, versetzt man dagegen eine neutrale Metallsalzlsg. mit pyrophosphorsaurem Natron, so entsteht ein Nd., welcher im Überschusse unter Bildung eines Doppelsalzes mehr oder weniger ll. ist. Diese Lsgg. reagieren alk., unterwirft man sie der Elektrolyse, so wird Pyrophosphorsäure frei, und die Lsg. wird sauer, wobei wenigstens in vielen Fällen die Beschaffenheit des Nd. sich ändert, oder derselbe ganz aufhört zu erscheinen. Indes läßt sich die Alkalität der Lsg. durch Zusatz von Ammon oder Ammoniumcarbonat erhalten, ohne daß Fällung eintritt. Natronlauge bringt meist Fällungen hervor. Durch diese Möglichkeit, den Elektrolyten alk. zu erhalten, können auch Chloride ebensogut wie Sulfate u. Nitrate verwandt werden. Der Zusatz von Ammon oder dessen Carbonat gewinnt aber noch eine weitere Bedeutung, indem dadurch der Überschuß des Natriumphosphats überflüssig gemacht wird. Wenn man zu einer neutralen Salzlsg. nur so viel Natriumpyrophosphatlsg. hinzufügt, als zur Bildung des Pyrophosphats erforderlich ist, so l. sich das ausgeschiedene Salz in allen jenen Fällen nach Zusatz von Ammon oder Carbonat, wo die Lsg. desselben im Überschusse des Fällungsmittels den Zusatz dieser Reagenzien vertrug, ohne einen Nd. zu geben. Das Verhalten eines Metallsalzes, durch einen Überschuß von Alkalipyrophosphat gelöst zu werden und den Zusatz sowohl von Ammon als von Carbonat ohne Fällung zu vertragen, bezeichnet Vf. als normales und schildert nun das Verhalten einzelner Metalle in ihren pyrophosphorsauren Doppelsalzen bei der Elektrolyse.

1. *Nickel.* Die Salze verhalten sich bei der Herstellung des Elektrolyten normal. Das Ni scheidet sich aus pyrophosphorsaurer oder alk. Lsg. als weißgraues, dicht auf der Kathode haftendes Metall ab. Bei ersterer sind besonders gegen das Ende starke Ströme erforderlich, auch muß ohne Unterbrechung des Stromes ausgewaschen werden. Unter den alkal. Lsgg. verdient die mit Carbonat versetzte den Vorzug, wobei für die zu verwendende Stromstärke ein großer Spielraum gegeben ist (2 bis 20 ccm Knallgas pro Minute). 2. *Kobalt.* Dasselbe verhält sich bei der Elektrolyse seines pyrophosphorsauren Doppelsalzes dem Ni im allgemeinen ähnlich, in gewisser Beziehung verhält es sich aber wie das Eisen, indem das Metall durch den Elektrolyten etwas gelöst wird, weshalb zur Ausfällung der letzten Spuren ein Strom von 10—15 ccm und Auswaschen ohne Unterbrechung desselben nötig ist. 3. *Eisen.* Eisenoxyd- und Oxydulsalze verhalten sich normal. Zur Elektrolyse kann nur die mit Carbonat versetzte Lsg. verwandt werden. Die Reduktion beginnt schon bei schwachen Strömen, aber zur raschen Abscheidung ist eine Stromstärke von 20 bis 30 ccm Knallgas pro Minute erforderlich, besonders sind die letzten Spuren schwer zu entfernen, so daß man bei größeren Mengen von Fe die Zers. zweckmäßig mit

dem Strome von zwei hinter einander geschalteten BUNSEN'schen Elementen einleitet und gegen Ende den schon geschwächten Strom durch Einschaltung eines dritten Elementes verstärkt. Nach Beendigung der Reduktion muſs ohne Unterbrechung des Stromes ausgewaschen werden. 4. *Mangan.* Die Salze geben mit Natriumpyrophosphat einen weiſsen Nd., der sich in groſsem Überschusse des Fällungsmittels l. In $NH_3$ und in Carbonat ist der Nd. ll., allein bald scheidet sich ein weiſses Salz aus. Die pyrophosphorsauren Doppelsalze derjenigen Metalle, welche ein Superoxyd bilden, verhalten sich bei der Elektrolyse abweichend von den anderen bis jetzt untersuchten derselben. Elektrolysiert man die Lsg. des Manganoxydulsalzes in überschüssigem Natriumpyrophosphat, so erhält man weder bei starken, noch schwachen Strömen genügende Resultate. Sehr gut gelingt aber die Bestimmung des Mn, wenn $NH_3$ zugesetzt wird. Zur Herstellung des Elektrolyten wendet man nur so viel Natriumpyrophosphatlsg. an, als reichlich zur Doppelsalzbildung genügt, und l. den entstandenen Nd. in $NH_3$.

5. *Zink.* Zur quantitativen Bestimmung eignet sich am besten die mit Carbonat versetzte Lsg. des pyrophosphorsauren Zink-Natrondoppelsalzes. 6. *Kadmium.* Auch hier ist die Lsg. des Kadmiumpyrophosphats in $NH_3$ vorzüglich zur quantitativen Abscheidung des Cd geeignet. 7. *Kupfer.* Der in den Salzlsgg. durch Natriumpyrophosphat entstehende Nd. verhält sich ganz normal. Am besten geeignet ist die Lsg. des Cu-Salzes im Überschusse des Fällungsmittels ohne weiteren Zusatz. 8. *Silber.* Das weiſse pyrophosphorsaure Salz ist im Überschusse von Na-pyrophosphat unl., ll. dagegen in $NH_3$. 9. *Quecksilber.* Zur quantitativen Bestimmung vorzüglich geeignet sind die Lsgg. des Quecksilberoxyddoppelsalzes in $NH_3$ oder Ammoniumcarbonat. Oxydulsalze müssen vorher in Oxydsalze übergeführt werden.

10. *Zinn*, 11. *Chrom*, 12. *Blei*, 13. *Thallium.* Die Verss. führten bei den genannten vier Elementen zu keinen sicheren Resultaten. 14. *Wismut.* Zur Ausführung der Bestimmung versetzt man die saure, etwas verd. Lsg. mit der 4—5fachen Menge des zur Doppelsalzbildung nötigen Natriumpyrophosphats und fügt Ammoniumcarbonat genau bis zur alk. Rk. und dann noch 3—5 g Ammoniumoxalat in Lsg. hinzu. 15. *Antimon*, zur quantitativen Bestimmung nicht geeignet.

Vf. wendet sich nunmehr zu den Metalltrennungen. Eine Trennung des Mn ist möglich von Ni, Cu, Cd, Zn, Hg und von Fe. Kadmium läſst sich von Zn, Fe, Ni, Co und Mn; Eisen, Ni, Co und Zn läſst sich von Al, Mg und Ur trennen. (ZA. **28**. 581—605. November. Techn. Hochschule, Aachen.) SACHSSE.

**William French,** *Über die Darstellung von Normal-Ferrisalzlösungen ohne Titrirung.* Man wägt Ferroammoniumsulfat ein, oxydiert mit Wasserstoffsuperoxyd und kocht zur Zerstörung von dem Überschuſs daran. (ChN. **60**. 281—72.) BODL.

**F. Löffler,** *Eine neue Methode zum Färben der Mikroorganismen, insbesondere ihrer Wimperhaare und Geiſseln.* Das Färben der Geiſseln geschieht unter Anwendung von Beizen. Es gelang schon durch Behandlung mit gewöhnlicher Gallustinte und Anilinfarbstoffen, die Geiſseln einzelner Bakterienarten sichtbar zu machen. Als beste Beize empfiehlt sich zu 10 ccm einer 20%igen wss. Tanninlsg. so viel einer Eisenvitriollsg. zu setzen, daſs die ganze Fl. tief schwarzviolett erscheint. Hierzu fügt man noch 3—4 ccm einer Campecheholzabkochung (1 Tl. Holz auf 8 Tle. W.), u. um sie haltbar zu machen 4—5 ccm einer 5%igen Carbolsäurelsg. hinzu. Als Farbelsg. benutzt man 100 ccm einer gesättigten Anilinwasserlsg., welche 1 ccm 1%ige Natronlauge enthält und mit 4—5 g festem Methylviolett oder Methylenblau oder Fuchsin versetzt wird. Vor dem Gebrauch werden jedesmal 2—3 Tropfen der Farblsg. auf das zu färbende Deckglas filtriert. — Man färbt in folgender Weise: Wss., an Eiweiſs und Schleimstoffen, sowie an Salzen arme bakterienhaltige Fll. werden ohne weiteres auf Deckgläschen gebracht und daselbst ausgestrichen. Von eiweiſs-

etc. haltigen Substanzen bringt man eine möglichst geringe Menge in ein Tröpfchen dest. W., verteilt sie in demselben und überträgt eine kleine Menge in ein zweites Tröpfchen dest. W., von diesem vielleicht noch ein Teilchen in ein drittes u. s. f. Sämtliche Tropfen werden dann auf dem Deckgläschen ausgestrichen u. an der Luft getrocknet, nachher dreimal durch die Flamme gezogen, das Gläschen mit Beize versetzt, in einiger Entfernung von der Flamme gehalten, bis die Fl. schwach zu dampfen beginnt, indem man es hin u. her bewegt, mit dest. W. abgespült und nunmehr 2—3 Tropfen der filtrierten Farblsg. hinzugebracht. Jetzt verfährt man ebenso, indem man zuvor die kalte Lsg. einige Minuten länger einwirken läfst und kürzere Zeit stark erwärmt. Sind die gebeizten Stellen intensiv schwarzrot geworden, spült man ab. Das Präparat ist für die mkr. Unters. fertig.

Nach dieser Methode angestellte Beobachtungen ergaben, dafs sämtliche Mikroorganismen, sowohl ihre vegetativen Formen, als auch Sporen, welche in reinem W. suspendiert eingetrocknet werden, sich färben lassen; dasselbe ist von Pilzen, Algen und Infusorien zu sagen. Nach der Färbungsmethode hat Vf., besonders im photographiertem Präparate, an einer Reihe beweglicher Bakterien Geifseln deutlich wahrgenommen. (CBk. **6**. 209—24. Greifswald.) PROSKAUER.

**Normann Mac Culloch**, *Ein neuer Prozefs zur volumetrischen Bestimmung von Brom in Gegenwart von Chlor und Jod.* Vf. hat früher (**88**. 419 und 617) eine Methode zur Bestimmung von Jod neben Chlor und Brom vorgeschlagen, die darauf beruht, dafs Jod oder ein Jodid in salzsaurer Lsg. mit Permanganat titriert wird, bis das freie Jod in farbloses Chlorjod verwandelt ist, was daran erkannt wird, dafs Chlf., welches zugegen ist, nicht mehr gefärbt bleibt. Dieselbe Methode läfst sich auch zur annähernden Bestimmung des Broms benutzen; doch erhält man dabei nur ungenaue Ergebnisse, weil die Endreaktion nicht scharf ist, weil das Chlf. freies Brom und Chlorbrom reduziert und weil sich ein wenig Manganchlorid, ($Mn_2Cl_6$), bildet, welches nicht augenblicklich mit Brom unter Bildung von Manganchlorid, ($MnCl_4$), und Chlorbrom reagiert.

Des Vf's. Verfahren zur Bestimmung von Brom neben Chlor gründet sich darauf, dafs Permanganat, zu einer Lsg. von Manganchlorid in HCl gesetzt, ohne dafs Chlor frei wird, Manganchlorid bildet, und dafs dieses mit Brom oder HBr (ebenso wie mit J und HJ) sich nach der Gleichung umsetzt:

$$HBr + Mn_2Cl_6 = HCl + BrCl + 2MnCl_2.$$

Fügt man eine Lsg. von Cyanwasserstoff zu, so reduziert dieser das Chlorbrom unter Bildung von Bromcyan und HCl nach der Gleichung: $ClBr + HCN = HCl + BrCN$, greift aber das im Überschusse vorhandene Manganchlorid nicht an; dessen Menge kann mit einer titrierten Jodkaliumlsg. zurückgemessen werden, wobei die Rk. unter Bild. von Chlorjod verläuft und beendet ist, wenn die Lsg. eben farblos geworden und ein wenig zugefügtes Chlf. sich durch freies Jod zu bläuen angefangen hat. Zur Ausführung löst man gewogene Mengen der zu untersuchenden Substanz in wenig W. und fügt die Lsg. von Manganchlorür in HCl zu; man läfst dann titrierte Permanganatlsg. im Überschusse zufliefsen, kühlt in einer Kältemischung, fügt zur Lsg. des ausgeschiedenen Manganichlorides HCl und darauf eine Lsg. von HCN (bereitet aus KCN und HCl) und läfst mindestens eine halbe Stunde in der Kältemischung stehen. Man bestimmt dann den Überschufs an $Mn_2Cl_6$ und $KMnO_4$ durch Zufügung von titrierter Jodkaliumlsg., bis die Fl. durch die Zers. des Manganichlorides entfärbt und durch Freiwerden von etwas Jod wieder schwach gefärbt wird, und mifst die geringe Menge freien Jodes mit Permanganat und Chlf. zurück. Die in elf Beleganalysen gefundenen Mengen Brom stimmen mit den angewandten ziemlich genau überein. Ist Jod zugegen, so wird es mit als Brom bestimmt. Man mufs es also nach der früher angegebenen Permanganat-HCl-Methode des Vf's. besonders

bestimmen und die ihm äquivalente Menge Brom von der gefundenen abziehen. (Da Vf. angiebt, daſs nach der Rk. mit Permanganat und HCl nicht nur das Jod, sondern angenähert auch das Brom bestimmt werden kann, so ist nicht ersichtlich, wie nach derselben Methode das Jod neben dem Brom soll bestimmt werden können; vielleicht ist eine frühere Methode des Vf's. gemeint (**88**. 419), wonach das Jod durch Permanganat zu Jodsäure oxydiert und wonach diese von HCl und HBr durch Verflüchtigung der letzteren Säuren getrennt werden soll. (ChN. **60**. 259—60. Glasgow.)

BODLÄNDER.

**B. Proskauer** und **M. Zülzer**, *Über die Anwendbarkeit der Kjeldahl'schen Methode und ihrer Modifikationen bei hygienischen Untersuchungen.* Die Arbeit wurde in der Absicht ausgeführt, zu ermitteln, welche der bisher veröffentlichten Modifikationen des KJELDAHL'schen Verfahrens sich für die Analyse der Nahrungsmittel, der Abwässer und des Bodens am meisten eignen. Daneben wurde ferner die Anwendbarkeit der Kongolösung als Indikator beim Titrieren der Schwefelsäure verschiedener Konzentration mit Natronlauge geprüft, u. zugesehen ob während des Erhitzens der Substanz mit der konz. Säure im Zersetzungskölbchen eine Verflüchtigung oder Zers. des bereits aus dem N. der zu analysierenden Substanz gebildeten Ammoniumsulfats stattfinde, wie dies behauptet worden war, und unter welchen Bedingungen ev. ein solcher Verlust entstehe. Hiermit in Verb. wurde durch eine Reihe von Verss. festgestellt, daſs die Zers. der organ. Substanz nicht immer vollkommen durchgeführt zu werden braucht, daſs es aber sicherer u. empfehlenswert ist, den Eintritt völliger Zerstörung durch die konz. Säure abzuwarten. Die bereits mehrfach ventilierte Frage, ob das Kaliumpermanganat, welches KJELDAHL anwendet, notwendig oder sogar fehlerhaft sei und fortgelassen werden könne, muſste dahin beantwortet werden, von der Anwendung dieses Oxydationsmittels zur Vollendung der Zerstörung der organischen Substanz abzuraten, zumal uns als Ersatz andere geeignetere Oxydationsmittel zu Gebote stehen.

Als „Säuregemisch" zur Zerstörung der Substanzen u. Überführung des N in $NH_3$ hatte sich das bereits von KJELDAHL-WILFARTH (**85**. 17) empfohlene insofern bewährt, als es bei Ggw. von Metalloxyden die Digestionsdauer bedeutend abkürzt, gegenüber der konz. oder rauchenden $H_2SO_4$ allein. Die Kongolsg. eignet sich ebensogut wie Rosolsäure, Kochenille und Methylorange zum Zurücktitrieren der nicht durch $NH_3$ gebundenen Schwefelsäure mittels Natronlauge, und ist es gleichgiltig, ob $^1/_{10}$ oder $^1/_{100}$ Normallauge vorliegt. Durch sachgemäſses Erhitzen einer Lsg. von Ammoniumsulfat in konz. Schwefelsäure tritt weder eine Zers., noch Verflüchtigung dieses Salzes ein; dies geschieht jedoch, sobald nicht allein die zu erhitzende Fl., sondern auch die Wände der Rundkölbchen, in denen die Digestion ausgeführt wird, an einer Stelle, wohin Partikelchen der sd. Fl. gespritzt sind, getroffen werden. Dies ergab sich aus Verss., zu denen reines Ammoniumsulfat verwendet worden war. Diese Gefahr ist aber noch mehr bei der Digestion von organischen Stoffen vorhanden, u. ist daher auf das Erhitzen bei dieser Methode der N-Bestimmung sehr zu achten wodurch der Fehler vollkommen zu vermeiden ist. Es hat sich auſserdem noch herausgestellt, daſs Verluste an N durch chemische Umsetzungen während der Digestion dann stattfinden können, wenn man die mit dem Säuregemisch zusammen gebrachte Substanz gleich von Anfang an einer zu starken Erwärmung aussetzt. Man soll durch allmähliches Erhitzen die Substanz in der Säure sich lösen lassen, dann langsam die Temperatur steigern, bis ein gelindes Sieden erfolgt. Bezüglich der Oxydation mit $KMnO_4$ wird hervorgehoben, daſs die Verluste um so gröſser werden, je heftiger die Oxydation verläuft, u. je unvollendeter die Zerstörung der org. Stoffe war. Zur schnellen u. sicheren Durchführung der Oxydation bei Substanzen, die reich an org. Stoffen sind, also bei Nahrungsmitteln, auch Abwässern u. zur quantitativen Überführung ihres N in $NH_3$ eignet sich für je 20 ccm des WILFARTH'schen Säuregemisches die Ggw. von 0,5 g wasser-

freiem $CuSO_4$ oder von CuO in Gemeinschaft mit 1 g Hg. Für Substanzen, die nur geringe Mengen organischer Stoffe enthalten, z. B. Bodenproben, oder deren organische Substanz leicht zerstörbar ist, kann man auch das CuO allein anwenden, um die Fällung des Hg mittels Schwefelkaliums vor der $NH_3$-Destillation zu umgehen. Dies letztere ist bei Bodenproben mit minimalem N-Gehalt, dessen Bestimmung mitunter gewünscht wird, notwendig, da sich nur bei Ausschluſs von Schwefelkalium, unter den von den Vff. beschriebenen Kautelen, minimale N-Quantitäten kolorimetrisch ermitteln lassen.

Im allgemeinen eignen sich für die Praxis alle Modifikationen des KJELDAHL'schen Verfahrens als Ersatz für die WILL-VARRENTRAPP'sche Methode in gleicher Weise besonders dann, wenn eine groſse Menge von N-Bestimmungen auszuführen ist. Hinsichtlich des ULSCH'schen Verfahrens erscheinen noch weitere Ermittelungen über die Gründe der leicht dabei stattfindenden Verluste an N angezeigt (vergl. DAFERT, **87**. 1405). Zusätze von Benzoësäure oder Zucker zum Säuregemisch sind für die Nahrungsmittel-, Abwässer- oder Bodenanalyse ohne Bedeutung und verzögern nur die Vollendung der Oxydation der organischen Stoffe.

Um Bodenproben mit gröſserem Nitrat- (schon mitunter ca. 0,5% $KNO_3$) gehalte zu analysieren, wird man der JODLBAUER'schen Methode (**86**. 431) in der von MORGEN (BÖCKMANN, Unters. Methoden 2. Aufl. II. 1067) ausgearbeiteten Form vor den anderen Verfahren den Vorzug geben. In Abwässern lassen sich die Nitrate mit Zinkstaub und $H_2SO_4$ bei Ggw. von etwas $PtCl_4$ zu $NH_3$ reduzieren, sobald ihre Menge eine bestimmte Grenze nicht überschreitet; anderenfalls ist es nötig, die Nitrate in geeigneter Weise zu zerstören, bezw. nach der SCHULZE-TIEMANN'schen Methode für sich zu bestimmen; im Rückstande läſst sich dann in oben angegebener Weise der Stickstoffgehalt ermitteln. Man darf auch nicht die Vorsicht auſser Acht lassen, für die N-Bestimmung gleich abgemessene Mengen der Abwässer (100 bis 300 ccm) zu entnehmen und an Ort und Stelle mit $H_2SO_4$ anzusäuern. Hierdurch wird sowohl eine Zers. der organischen Substanz durch Fäulnis als auch besonders eine Verflüchtigung von $NH_3$ verhütet. Es wird diese Vorsicht dann vornehmlich am Platze sein, wenn wegen zu groſser Anzahl von Proben nicht alle sofort in Arbeit genommen werden können. Das ANDRÉ-BERTHELOT'sche Verfahren bei der Bodenanalyse (**88**. 1122) ist mit Verlusten an N verbunden.

Alle KJELDAHL'schen Verfahren geben in der Regel höhere Resultate, als das WILL-VARRENTRAPP'sche. Durch die WANKLYN'sche Methode der Bestimmung des sog. Albuminoidstickstoffes wurde selbst bei einem ausgefaulten Abwasser der N der noch vorhandenen organischen Stoffe nicht quantitativ in $NH_3$ umgewandelt. Die Kenntnis dieses Albuminoid-N gewährt noch keine Anhaltspunkte für die Menge der N-haltigen, bezw. fäulnisfähigen organischen Substanz überhaupt, welche in den untersuchten Abwässern vorhanden sind. (ZH. **7**. 186—222. Berlin. Hyg. Inst.) PROSK.

**J. A. Müller**, *Über die colometrische Bestimmung der Salpetersäure durch schwefelsaure Diphenylaminlösung.* Da alle Oxydationsmittel mit Diphenylamin eine blaue Färbung geben, so muſs man sich zunächst davon überzeugen, daſs auſser Salpetersäure kein anderes derselben vorhanden ist. Die blaue Färbung wird durch etwas HCl nicht gestört, wohl aber durch HBr und HJ. Die colorimetrische Bestimmung der Salpetersäure ist in deren Gegenwart nicht möglich. Nach SPIEGEL (Inauguraldiss. Berlin 1886) haben organische Substanzen auf die Diphenylaminfärbung keinen Einfluſs. Vf. hat dies nicht weiter verfolgt, kann aber versichern, daſs der Zusatz einer 7 %ig. Dextrinlsg. zu einem durch 0,003 mg Salpetersäure gefärbten Vers. die anfänglich blaue Lsg. in grün überführte und nach 24 Stunden entfärbte. Die Intensität der Färbung schwankt für ein und dieselbe Menge von Salpetersäure mit dem Verhältnisse des Diphenylamins und der Konzentration der Schwefelsäure. Um die colorimetrische Bestimmung auszuführen verfährt man folgendermassen. Man

bringt in eine Probierröhre 5 ccm der schwefelsauren Diphenylaminlsg., 0,2 g des Letzteren auf 1 l reine und conc. Schwefelsäure. Hierzu setzt man 1 ccm der zu prüfenden Salpeterlsg. Man schüttelt um und beobachtet die Färbung, welche hinreichend klar sein muſs. Ist sie es nicht, so muſs man die Nitratlsg. verdünnen, bis ein neuer Vers. eine durchsichtige Lsg. giebt. Diese Lsg. wird nun wie immer bei solchem Verfahren mit Färbungen in Lsgg. von bekanntem Gehalte verglichen. Die Resultate sind nur vergleichbar, wenn man, soweit irgend möglich, unter genau den gleichen Bedingungen arbeitet. Mit Lsgg., welche 0,5—2,5 mg wasserfreie Salpetersäure pro Liter enthalten, kann man Unterschiede der Färbungen beobachten, welche noch von 0,5 mg $N_2O_5$ hervorgebracht werden. Von 2,5—6 mg kann man nur noch Unterschiede von 1 mg pro Liter beobachten. Über 10—12 mg $N_2O_5$ pro Liter werden die Färbungen zu stark, um noch unterschieden werden zu können. Findet sich neben der Salpetersäure noch eine merkbare Menge von salpetriger Säure, so oxydiert man diese durch Permanganat und bestimmt die Gesamtmenge der Salpetersäure colorimetrisch. (BPar. [3.] **2**. 670—72. 20/11.) SACHSSE.

**Samuel Rideal**, *Über die colorimetrischen Methoden zur Bestimmung der Nitrate im Trinkwasser*. Die eine der beiden verglichenen Methoden beruht auf der Färbung, welche die Nitrate mit Phenolschwefelsäure geben, die andere ist die von S. C. HOOKER (**89**. I. 143) angegebene, bei welcher zu dem durch Silbersulfat von Chloriden befreitem W. Carbazol gefügt und die entstehende Farbe mit der von Salpeterlsgg. bekannten Gehalts verglichen wird. Beide Methoden liefern auch bei Wässern, die sehr arm an Nitraten sind, unter einander gut übereinstimmende Werte. (ChN. **60**. 261.) BODL.

**Karl Bormann**, *Die Goetz'sche Phosphorbestimmung*. Vf. hat mit der GOETZ'schen Phosphorbestimmung (vgl. WEDDING **87**. 260) schon 30 000 Bestimmungen mit bestem Erfolge gemacht und gefunden, daſs dieselbe bei hohem wie bei niedrigem Kohlenstoffgehalt anwendbar ist; ein Gehalt an Silicium bis zu 0,25% beeinträchtigt die Richtigkeit der Methode nicht, bei höherem Gehalt ist vorherige Abscheidung der $SiO_2$ nötig. 1,2 g Stahl werden in einem Becherglase von 100—125 ccm Inhalt in 25 ccm $HNO_3$ (900 $HNO_3$ D. 1,4 + 100 W.) gelöst, soweit wie möglich konzentriert, bei Flufseisen mit 8, bei Schienenstahl und Federstahl mit 16 Tropfen 1,2%igen Permanganatlsg. oxydiert, das $MnO_2$ wird mit 5—10 Tropfen konz. HCl gelöst, die überschüssige HCl wird verjagt und die Lsg. wird möglichst konzentriert. Man versetzt die h. Lsg. mit 10 ccm einer 25%igen Lsg. von Ammoniumnitrat und mit 25 ccm einer Molybdänlsg., dargestellt durch Lösen von 160 g Ammoniummolybdat in 795 ccm W., Zufügen von 320 ccm $NH_3$ D. 0,925 und Eingiefsen in eine Mischung aus 1710 ccm $HNO_3$ von D. 1,2 und 1205 ccm W.; man muſs durch starkes Abkühlen jede Erwärmung beim Darstellen der Fl. vermeiden. Das vom Vf. verwandte Schleudergefäſs faſst 60—70 ccm, das graduierte Röhrchen hat 0,2 ccm Inhalt und ist in 40 Teile geteilt. Man füllt, ehe man die Fl. eingiefst, das Röhrchen mit schwachsaurem 25%igen Ammoniumnitrat, wobei zu beobachten ist, daſs keine Luftblasen in der Flüssigkeitssäule enthalten sind. Man spült den Inhalt des Beckerglases mit 25%igem Ammoniumnitrat in das Gefäſs, schüttelt gut durch und füllt bis zum Rande mit der Ammoniumnitratlsg. auf. Das Gefäſs giebt man in einen Becher aus Hartgummi und zentrifugiert. Nach zwei Minuten langem Schleudern mit einer Geschwindigkeit von 1200 Umdrehungen in der Minute bringt man die Maschine möglichst schnell zum Stillstand und liest die Höhe des Nd. ab, der sich klar im graduierten Röhrchen absetzt. Zur Reinigung des graduierten Röhrchens bedient sich Vf. einer Druckflasche mit einem in eine lange dünne Spitze ausgezogenen Glasrohre. — Eine Einzelbestimmung kann in 30 Minuten ausgeführt werden, 60—80 Bestimmungen erfordern 4—5 Stunden. Die Resultate differieren von den gewichtsanalytisch ermittelten um höchstens ± 0,005% Phosphor. (ZAng. 1889. 638—39. 89. Neunkirchener Eisenwerk.) BODLÄNDER.

Schluſs der Redaktion: den 31. Dezember 1889.

# Chemisches Central-Blatt.

1890 Band I. No. 4. 22. Januar.


## Übersichten.

### Allgemeine Chemie.

**Elektrolytische Dissociation** von **Walther Nernst**. (Fortsetzung von S. 68.)

6. Eine wesentliche Änderung mufs im Lichte der elektrolytischen Dissociationstheorie unsere Auffassung von den in wss. Lsg. vor sich gehenden Rkk. erfahren, u. vielfach müssen die Anschauungen gänzlich umgestaltet werden. Da nur die Ionen chemisch einwirken, wird man gut thun, bei der Betrachtung von in wss. Lsg. vor sich gehenden Rkk. in die Reaktionsgleichung jene einzuführen. Die bekannte und mehrfach untersuchte Wechselwirkung zwischen Bromsäure und Jodwasserstoff z. B., welche man bisher durch die Gleichung:

$$HBrO_3 + 6HJ = HBr + 3H_2O + 6J$$

ausdrückte, verläuft in verdünnter Lösung nach dem Schema:

$$7\overset{+}{H} + \overset{-}{BrO_3} + 6\overset{-}{J} = \overset{+}{H} + \overset{-}{Br} + 3H_2O + 3J_2.$$

Ein über den Körper gesetztes + oder — zeichen bedeutet eine + oder — elektrische Ladung des Ions. Man erkennt, dafs die betrachtete Rk. in zwei einfachere, gleichzeitig verlaufende, zerfällt:

$$6\overset{+}{H} + \overset{-}{BrO_3} = \overset{-}{Br} + 3H_2O$$

$$6\overset{-}{J} = 3J_2.$$

Bei konzentrierteren Lsgg. superponieren sich über diese Reaktionen noch die Dissociationen der Moleküle in ihre Ionen, die nach dem Schema:

$$HJ = \overset{+}{H} + \overset{-}{J}; \quad HBrO_3 = \overset{+}{H} + \overset{-}{BrO_3} \text{ etc.}$$

verlaufen.

Wenn man die Lsg. eines von einer starken Säure gebildeten Salzes mit einer zweiten starken Säure versetzt, so nahm man früher an, dafs die beiden Säuren von der Base gleiche Anteile an sich nehmen. Wenn man z. B. Kaliumnitrat mit einer äquivalenten Menge Salzsäure versetzte, so sollte gleichviel Kaliumnitrat und Chlorkalium einerseits und gleichviel Salzsäure und Salpetersäure andererseits in der Lsg. sich befinden. Nach der neuen Anschauung liegen die Sachen wesentlich anders; eine verd. Lsg. von $KNO_3$ enthält zum weitaus gröfsten Teile $\overset{+}{K}$- u. $\overset{-}{NO_3}$-Ionen, u. fügt man HCl hinzu, so geschieht gar keine Reaktion, sondern die Ionen $\overset{+}{K}$, $\overset{-}{NO_3}$, $\overset{+}{H}$, $\overset{-}{Cl}$ befinden sich in der Lsg. grofsenteils unverbunden nebeneinander, u. nur bei gröfserer Konzentration bilden sich Moleküle von der Form KCl, $HNO_3$ etc. in merklicher Menge. Ähnlich liegen die Verhältnisse, wenn man zwei Neutralsalze miteinander mischt, wobei immer vorausgesetzt wird, dafs alles in Lsg. bleibt und nicht etwa ein festes Salz ausfällt; auch hier findet in verd. Lsg. keine Umsetzung statt, sondern es geschieht gar nichts. Eine unmittelbare Folge dieser Anschauung ist die, dafs beim Vermischen der bezeichneten Lsgg. auch keine Wärmetönung auftreten darf. Dies entspricht vollkommen der Erfahrung, welche zur Aufstellung des Gesetzes von der *Thermoneutralität* Veranlassung gab, wonach die Wechselwirkung

neutraler Salze ohne merkliche Wärmetönung erfolgt; während aber früher besagtes Gesetz einer rationellen Begründung gänzlich entbehrte, erkennt man jetzt sofort seine Notwendigkeit.

Ebenso muſs zur Zeit der Vorgang der Neutralisation von Basen durch Säuren mit ganz anderen Augen betrachtet werden. Die Einw. von $HNO_3$ z. B. auf NaOH drückte man bisher durch folgende Reaktionsgleichung aus:

$$NaOH + HNO_3 = NaNO_3 + H_2O.$$

Nach der neuen Hypothese vollzieht sie sich hingegen nach dem Schema:

$$\overset{+}{Na} + \overset{-}{OH} + \overset{+}{H} + \overset{-}{NO_3} = \overset{+}{Na} + \overset{-}{NO_3} + H_2O,$$

oder vereinfacht:

$$\overset{-}{OH} + \overset{+}{H} = H_2O.$$

Bei der Neutralisation starker (vollständig dissociierter) Basen durch starke Säuren findet also stets *derselbe* Vorgang statt; es vereinigt sich die negativ geladene Hydroxylgruppe mit dem positiv geladenen Wasserstoffatom zu Wasser. Unabhängig von der Natur der (starken) Basen und Säuren vollzieht sich bei der Neutralisation stets dieselbe identische Rk.; es müssen also auch die Erscheinungen, welche dieselbe begleiten, überall die gleichen sein. Von diesen ist die wichtigste die bei der Neutralisation stattfindende Wärmetönung; in der That ergiebt sich aus den Zahlen von THOMSEN für die Neutralisation stark dissocierter Säuren durch NaOH oder LiOH stets die gleiche Wärmemenge von 13900 cal. Es entspricht diese Zahl nach dem Obigen dem Zusammentritt von 17 g $\overset{-}{OH}$ mit 1 g $\overset{+}{H}$ zu Wasser. Sind die Säuren nicht völlig dissociiert, so tritt zu obiger Wärmemenge noch die Dissociationswärme der Moleküle in ihre Ionen hinzu, die positiv oder negativ sein kann.

Versetzt man das Salz einer *schwachen* Säure mit einer starken Säure, so treten die H-Ionen der letzteren mit dem negativen Radikal des Salzes zusammen, um die schwache Säure zu bilden. Hier findet also eine Reaktion und demgemäſs im allgemeinen auch eine Wärmetönung statt. Ähnliche Betrachtungen lassen sich, wie OSTWALD, von dem die obigen herrühren (**89.** II. 280), auch auf die den Neutralisationsvorgang begleitenden Änderungen des Volums und des Lichtbrechungskoëffizienten anwenden.

Bekanntlich zeigen gewisse Körpergruppen — darauf beruht die analytische Chemie — charakteristische Rkk.; so werden alle Chloride durch Silbernitrat gefällt. Es erklärt sich dies einfach daraus, daſs alle Chloride in wss. Lsg. freie Cl-Ionen enthalten. Chlorverbb., die keine Cl-Ionen enthalten, dürfen umgekehrt durch Silbernitrat nicht gefällt werden; thatsächlich wirkt Silbernitrat auf Verbb. wie monochloressigsaures Natron, welches das Chlor nicht als freies Ion, sondern nur in der Gruppe $CH_2ClCO_2$ enthält, nicht oder wenigstens nicht momentan ein.

So haben noch viele Fragen über den Verlauf chemischer Rkk. durch die Hypothese der elektrolytischen Dissociation ihre einfache u. anschauliche Beantwortung gefunden; so ist auch der mehrfach umstrittene Punkt, was man als Maaſs für die Stärke der Säuren und Basen anzusehen habe, dahin entschieden, daſs diese Körper in allen Fällen um so energischer wirken, je mehr sie dissociiert sind, daſs also der Dissociationsgrad unmittelbar ihre Stärke (Affinität) miſst (**89.** II. 678). Von OSTWALD (**89.** I. 667. 774; **89.** II. 14) ist durch viele Messungen des elektrischen Leitungsvermögens von organischen Säuren kürzlich gezeigt worden, daſs ihre so bestimmten Affinitätskonstanten in engster Beziehung zu ihrer Konstitution stehen. Auch für den Mechanismus der Zuckerinversion sind von ARRHENIUS (**89.** II. 733) in jüngster Zeit wenigstens die Anfänge einer Theorie vom Standpunkte der Dissociationshypothese aus entwickelt worden.

7. Wenn ein Gas sich dissociiert, so lassen sich stets die Zersetzungsprodd. desselben durch Diffusion trennen; es lag die Frage nahe, ob man in ähnlicher Weise nicht auch die Ionen eines Elektrolyten von einander sondern kann. Bringt man z. B. wss. Salzsäure mit reinem W. in Berührung, so findet eine Bewegung des gelösten Körpers (HCl) von Orten höherer zu solchen niederer Konzentration statt. Die treibende Kraft ist hier der osmotische Druck, eben so wie durch den Gasdruck die Moleküle eines Gases von Orten gröfserer zu solchen geringerer Dichte getrieben werden. Nun besitzt nach HITTORF's u. KOHLRAUSCH's Forschungen H eine etwa sechsmal gröfsere Beweglichkeit als Cl; die H-Ionen werden also anfänglich schneller in das W. hineinwandern als die Cl-Ionen, d. h. die beiden Ionen trennen sich thatsächlich. Infolge hiervon ladet sich aber der verdünnte Teil der Lsg. +, der konzentrierte — elektrisch, eben wegen der elektrischen Ladungen der Ionen; die Folge davon ist eine Kraftwirkung, durch welche die Diffusion der H-Ionen verlangsamt, die der Cl-Ionen beschleunigt wird, so dafs schliefslich die beiden Ionen mit gleicher Geschwindigkeit diffundieren und eine Trennung derselben nur in unwägbarer (aber genau berechenbarer) Menge erfolgt. Auf diesem Wege gelangte NERNST (**88**. 1343) dazu, die *Diffusionskonstanten* der Elektrolyte aus dem osmotischen Druck und den Ionenbeweglichkeiten, d. h. aus den Gasgesetzen und dem elektrischen Leitungsvermögen im absoluten Maafse zu berechnen und so VAN'T HOFF's Theorie vom osmotischen Druck auf eine neue Weise zu prüfen. Das vorliegende Beobachtungsmaterial bestätigte auch hier die Folgerungen der Theorie durchgehend.

Es liefs sich ferner (**89**. II. 782] zeigen, dafs die in den Flüssigkeits- und den elektrolytischen Thermoketten beobachteten galvanischen Ströme, eben so wie die Diffusion, der Konkurrenz von Kräften ihre Entstehung verdanken, die vom Gefälle des osmotischen Druckes und von den dadurch bedingten elektrostatischen Ladungen herrühren. Indem die elektromotorischen Kräfte dieser Ströme sich ebenfalls aus den Gasgesetzen und dem Leitungsvermögen in Übereinstimmung mit der Erfahrung im absoluten Maafs berechnen liefsen, gelangte man zum erstenmale zu einer *streng mechanischen Begründung der Entstehung galvanischer Ströme*. Einzelheiten hiervon, so wie eine Darlegung der auf Grund dieser Anschauungen ebenfalls von NERNST entwickelten *Theorie der umkehrbaren galvanischen Elemente* gehören zu sehr der Physik an, um hier näher behandelt zu werden.

8. Hiernach kann wohl erwartet werden, dafs auch noch auf anderen Gebieten die weitere Entwickelung der Dissociationshypothese sich lebensfähig und fruchtbar erweisen wird. Auf die Erscheinungen der inneren Reibung, Kapillarität, Lichtabsorption, Lichtbrechung, spezifische Wärme etc. der Lsgg. hat man teils schon begonnen, die Hypothese anzuwenden, teils dürfte es in Bälde geschehen. Den Chemiker wird freilich in erster Linie die Anwendung der Theorie auf die Natur und den Verlauf chemischer Rkk. interessieren; auch hier fanden wir bereits zahlreiche u. bedeutungsvolle Erfolge vor; gröfsere wird die Zukunft bringen. Wenn der Nachweis gelingt, wie nach dem bisherigen nicht unwahrscheinlich, dafs keine chemische Rk. anders als unter Mitwirkung von Ionen vor sich geht, dafs also auch hier Kräfte elektrischer Natur eine entscheidende Rolle spielen, so würde die chemische Wechselwirkung ähnlich ein Kapitel der Elektrizitätslehre bilden, wie es für die Diffusion von Elektrolyten sich herausgestellt hat.

## Apparate.

**Max Gröger**, *Neue Gasbrenner für Laboratoriumszwecke*. An den (**89**. II. 305) beschriebenen Brennern wurden folgende Änderungen angebracht. Um die leuch-

tende Flamme durch eine halbe Umdrehung zu entleuchten, sitzt jetzt bei dem Rundbrenner (Figur 15 u. 16) der Regulierungskegel *d* auf dem Ringe *r*, der sich in der Hülse *h* in der Richtung der Axe verschieben läfst. Diese mit dem Brennrohre *a* fest verbundene Hülse *h* hat seitlich einen schmalen, lotrechten, die äufsere drehbare Hülse *g* einen ebenso breiten schraubenförmigen Schlitz *v*. Durch beide ist ein rundes Stiftchen *t* gesteckt und an den Ring *r* angeschraubt. Ein zweites Stiftchen *w*, das in eine an der Hülse *h* angebrachte Nut eingreift, verhindert das Abheben der äufseren Hülse bei ihrer Drehung. Der Spaltbrenner (Figur 17) wurde dadurch vereinfacht, dafs die Bewegung der Keilplatte *m* durch eine einzige Schraubenmutter *y*, welche in einem am Umfange des Mischrohres *a* eingeschnittenen Gewinde läuft, erfolgt. Die Keilplatte streckt zwei Fortsätze *f* durch kleine Schlitze im Boden des Kästchens *l*, welche auf der Mutter aufruhen, den oberen Rand derselben umfassen und infolge dessen deren lotrechte Bewegung mitmachen. Die Brenner sind von P. Böhme in Brünn zu beziehen. (ZAng. 1889. 639—40. Brünn.) Bodländer.

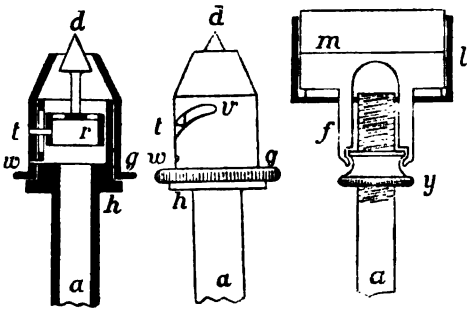



Fig. 15. Fig. 16. Fig. 17.

**E. Rimbach**, *Zur Korrektion der Thermometerablesungen für den herausragenden Faden.* Über die Berechnungsart der bei Temperaturmessungen häufig vorzunehmenden Korrektion für die durch Abkühlung veranlafste Depression des aus dem Wärmebade hervorragenden Quecksilberfadens herrscht eine ziemliche Unsicherheit. An der ursprünglichen Kopp'schen Formel sind von Holtzmann und Thorpe Abänderungen vorgenommen worden, Mousson und Wüllner haben dieselbe durch andere Formeln ersetzt. Im Hinblick auf die durch Einführung des Jenaer Glases erzielte gröfsere Einheitlichkeit der Thermometersubstanz hat Vf. versucht, auf rein empirischem Wege zu zuverlässigeren Werten von allgemeinerer Gültigkeit zu gelangen, und teilt seine Resultate in zwei Tabellen mit, welche die Korrektion ohne weiteres entnehmen lassen. Es läfst sich daraus schliefsen, dafs die Korrektion nach Kopp, resp. Holtzmann und Thorpe bei langen Fäden zu niedrige, bei kurzen zu hohe Werte liefert, und dafs auch die Mousson'sche und Wüllner'sche Formel je nach Umständen variable Werte liefert. (B. **22**. 3072—75. 9/12. 89. Berlin. Lab. v. Landolt.) Sachsse.

**M. A. Adams**, *Eine neue Form des Luftbades.* Bei den gewöhnlich gebrauchten Luftbädern ist es unmöglich, eine konstante gleiche Temperatur in allen Teilen herzustellen, weil die Wände ungleich erwärmt sind, der Boden am stärksten, die Seitenwände und der Deckel am geringsten, und weil bei der primitiven Ventilation ein Teil des Apparates von einem kalten Luftstrome, der sich nicht genügend verteilt, durchflossen wird. Das macht sich sehr unangenehm bei hygroskopischen, leicht verkohlenden Substanzen geltend. Vf. hält es für ein Haupterfordernis eines guten Luftbades, dafs ein konstanter Strom trockener Luft auf die gewünschte Temperatur gebracht wird, ehe er in den Trockenraum eintritt, und dafs eine regulierbare Wärmequelle vorhanden ist. Der Trockenraum (Fig.18 n. Seite) hat einen doppelten Boden, der obere ist durchlöchert, an den unteren, *A*, schlägt die Flamme nicht direkt, sondern es befindet sich zwischen ihm und dem Brenner *L* die dicke Metallplatte *M*, welche die Hitze mehr verteilt und gleichzeitig als Wärmereservoir dient. Der Trockenraum

ist cylindrisch oben mit dem Glasdache mit Schornstein versehen und ringsum abgeschlossen, so daſs die Luft nur, nachdem sie, bei *H* eintretend, in der Richtung der Pfeile die doppelte Seitenwand passiert hat, durch den durchlöcherten Boden bei *F* u. *B* eintreten kann. Auf dem Wege wird sie gleichmäſsig erwärmt und hat eine Geschwindigkeit von 204 (engl.) Fuſs in der Minute in einem Schornsteine von 5,4 Zoll Durchmesser, so daſs 7,7 Kubikfuſs den Apparat in einer Minute passieren.

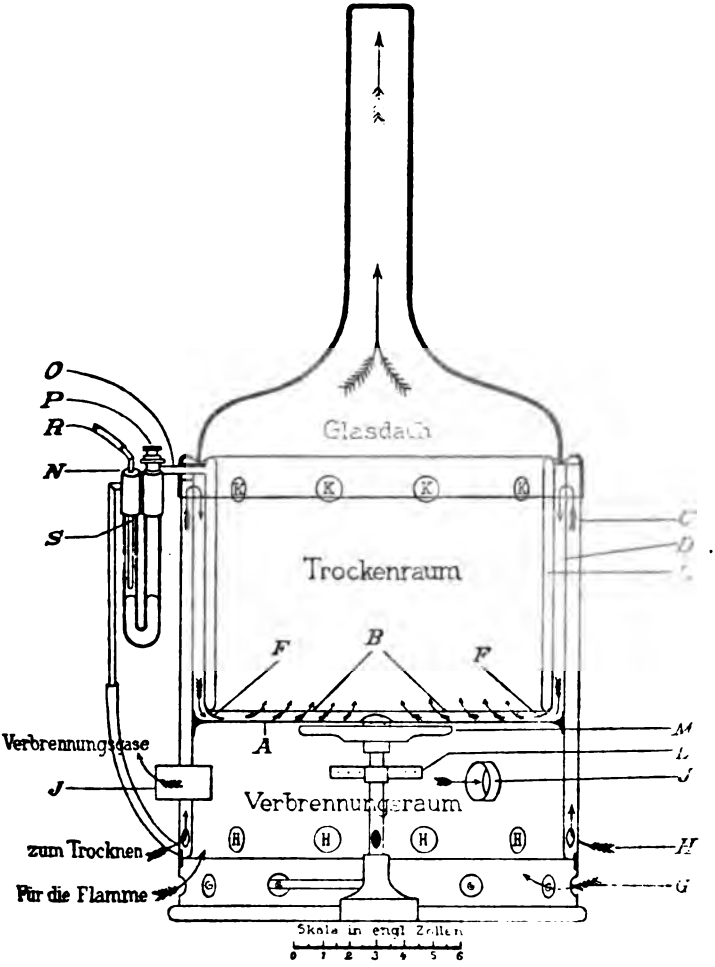



Fig. 18.

Die eintretende Luft ist nicht mit Verbrennungsgasen gemischt, also nicht mit diesen, namentlich nicht mit W. beladen. Die Verbrennungsgase haben an drei Ausschnitten *J* ihren Ausweg; die Luft für den Brenner tritt bei den Löchern *G* ein. In der inneren Wand, von der erwärmten eintretenden Luft umschlossen, befindet sich ein Cylinder, gebildet aus zwei Lagen von dünnem Kupferbleche, der einen Raum von 5 mm Dicke 98 cm Umfang und 22,75 mm, also 1100 ccm einschlieſst. Er ist völlig dicht an allen Seiten abgeschlossen und steht nur mittels des Kanales *O* mit dem

U-Rohre *N* in Verb., mit dem zusammen er einen Wärmeregulator bildet. Der grofse Luftraum ist natürlich gegen Temperaturschwankungen sehr empfindlich; wenn die Temperatur höher steigt, als erwünscht ist, dehnt sich die Luft aus und drängt das in dem U-Rohre befindliche Quecksilber in dem äufseren Schenkel in die Höhe, so dafs der Hauptzufluſs des bei *R* eintretenden Gases abgeschlossen wird und nur durch die kleine Öffnung *S* Gas zum Brenner gelangen kann. Um den Regulator auf eine bestimmte Temperatur einzustellen, wird das Luftbad so weit erwärmt und dann bei *P* die Schraube gelüftet und Luft hinein oder heraus gelassen. Man muſs sehr darauf achten, dafs nicht W. in den Regulator gelangt, weil dasselbe bald als Gas im h. Cylinder, bald über dem Quecksilber verdichtet, sehr störend wirkt. Alle Stellen im Inneren des Luftbades, die in einer Ebene liegen, sind gleichmäfsig erwärmt, in vertikaler Richtung bewirkt die Strahlung vom Boden doch eine Erhöhung der Temperatur bis 4 Zoll über demselben, von da bis zur Decke des $10^1/_2$ Zoll hohen Trockenraumes herrschte in allen Schichten bei einem Versuche die gleiche Temperatur von 100°. Bei 4 Zoll war die Temperatur $100^1/_4$°, bei 2 Zoll 106° und bei $^1/_2$ Zoll 124°. Der Apparat ist von JAMES CLINCH, 30, King Street Maidstone, angefertigt. (Anl. **14**. 222—28. Society of public Analyst. Novemberversamml. 89.) BODLÄNDER.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

**Emily J. Lloyd**, *Osmotischer Druck.* In einem vor der chemischen Gesellschaft von Mason College gehaltenen Vortrage giebt Vf., ohne Eigenes zu bringen, eine Zusammenstellung der von RÜDORFF, COPPET, RAOULT, PFEFFER und VAN'T HOFF erhaltenen Resultate über den Einfluſs gelöster Substanzen auf die Natur der Lsgg. (ChN. **60**. 284—86 und 297—99. [19/10.* 89.].) BODLÄNDER.

**S. U. Pickering**, *Das Gesetz der Gefrierpunkte von Lösungen.* Wiewohl der Einfluſs, welchen eine Substanz auf die Gefrierpunktserniedrigung ihres Lösungsmittels ausübt, unter manchen Umständen ein wertvolles Mittel sein kann, ihr Molekulargewicht im gasförmigen Zustande zu erkennen, kann man doch auf die von RAOULT beobachteten Thatsachen nicht ein allgemein giltiges Gesetz gründen. Die sog. Konstante unterliegt, auch abgesehen von den als abnorm bezeichneten Werten, Schwankungen von 20—30% ihres Wertes bei Anwendung verschiedener Substanzen oder derselben Substanz in verschieden konz. Lsgg. Noch weniger kann man auf dieses Gesetz Folgerungen betreffs der Natur der Lsgg. basieren.

Vf. schreibt die Erniedrigung des Gefrierpunktes, welche das Lösungsmittel durch einen gelösten Körper erleidet, *mechanischen, physikalischen* und *chemischen* Ursachen zu und führt das besonders an den Gefrierpunkten von Lsgg. der $H_2SO_4$ in W. aus (vgl. **89**. II. 14. 393. 435). Dabei nimmt Vf. an, dafs eine verd. Lsg. nicht aus W. u. dem gelösten Körper besteht, sondern ein Hydrat des letzteren enthält. Ein Auskrystallisieren von W. kann nur so lange stattfinden, als die Erstarrungswärme des W. gröfser ist als die Bildungswärme des Hydrates, dabei zers. sich das Hydrat unter Abspaltung von W. und Bildung des nächstniedrigen Hydrates. Das Hydrat $H_2SO_4 + 5{,}5H_2O$ kann sich durch Kälte unter Abscheidung von W. nicht mehr zersetzen.

Betrachtet man die Moleküle des gel. Körpers gleichmäfsig im Lösungsmittel verteilt, und nimmt man der besseren Anschaulichkeit wegen an, dafs sich das Ganze im unbeweglichen Zustande befindet, so würde jedes Molekül des Lösungsmittels von seinem Nachbar vollständig getrennt sein, so dafs keine Berührung stattfinden kann, wenn auf je 100 Moleküle des Lösungsmittels 300 Moleküle des gelösten Körpers kommen. Dieser Wert gilt nur für die in einer Fläche angeordneten Moleküle, aber Vf. nimmt aus experimentellen und theoretischen Gründen an, dafs die Krystallisation nur eine Oberflächenwirkung ist. Nun hat PERSON (Trans. 1889. 32) gefunden, dafs die Erstarrungswärme einer überkälteten Fl. mit sinkender Temperatur abnimmt,

und daſs sie bei —160° den Wert Null erreicht; bei —160° kann W. nicht mehr zum Frieren gebracht werden; es würden also 300 Moleküle des gelösten Körpers den Erstarrungspunkt um 160° erniedrigen, demnach 1 Molekül um $\frac{160}{300} = 0{,}53°$. Dieser Wert ist ziemlich nahe dem von RAOULT für verschiedene Lösungsmittel, deren F. nahezu 0° ist, festgestellten Werte 0,63°. Beim W. selbst besteht das aktive Molekül, wie RAOULT gezeigt hat, aus $3H_2O$, die *mechanische* Ursache der Gefrierpunktserniedrigung ist also $0{,}53 \times 3 = 1{,}6$.

Wird W. unter seinen F. um t° abgekühlt und dann zur Krystallisation gebracht, so ist bei einer Temperatur von —79° die Erstarrungswärme gerade so groſs, daſs das gesamte W. erstarren kann. Bei höheren Temperaturen wird nur ein Teil des W. $= \frac{t}{79}$ zu Eis; die dabei freigewordene Wärme wird immer genügen, die Temperatur des Gemisches an W. und Eis auf 0° zu bringen. Wird nun der Gefrierpunkt einer Lsg. von $H_2SO_4$ in W. in der auf 1 Molekül $H_2SO_4$ 13 Moleküle W. kommen, also eines der vom Vf. als solche erkannten Hydrate genommen, so krystallisiert W. erst bei —34° aus. Es ist aber nicht das gesamte W. für die Krystallisation verfügbar, sondern nur 7,5 Moleküle, da das Hydrat $H_2SO_4 + 5{,}5H_2O$ durch keine Temperaturentziehung, wie oben gezeigt, zersetzt werden kann. Es krystallisieren also nur $\frac{34}{79}$ von 7,5 Molekülen = 3,2124 Moleküle unter Entwickelung von 3615 Calorien, und es verbleibt ein Gemisch von 3,2124 Molekülen W. als Eis, 7,5—3,2124 Molekülen W. als Fl. und dem Hydrat $H_2SO_4 + 5{,}5H_2O$. Die spez. Wärme des Gemisches ist 223,5, und durch die Wärmeentwickelung von 3615 Calorien bei der Eisbildung hätte seine Temperatur, wenn nicht auch die mechanischen und chemischen Ursachen mitspielen würden, um 16,17° steigen müssen. Reines W. würde aber, auf —34° überkältet und zur Krystallisation gebracht, ein Gemisch von einer Temperatur von 0° geliefert haben, es würde also eine Temperaturerhöhung von 34° und nicht nur von 16,17° stattgefunden haben; die *physikalischen* Ursachen bewirken also eine Gefrierpunktserniedrigung von $34 - 16{,}17 = 17{,}83°$.

Da die Lsg. von 1 Molekül $H_2SO_4$ in 13 Molekülen W. ein Hydrat darstellt, welches nur unter Wärmebindung in das nächst niedrige $H_2SO_4 + 9H_2O$ und zum Teil auskrystallisierendes W. zerfällt, so kommt als *chemischer* Grund der Gefrierpunktserniedrigung die dafür absorbierte Wärmemenge von 863 Calorien in Betracht, was bei der spez. Wärme des Gemisches von 223,5 einer Temperaturerniedrigung von 3,5° entspricht.

Das Hydrat $H_2SO_4 + 13H_2O$ entspricht einer Lsg. von 7,692 Molekülen $H_2SO_4$ in 100 Molekülen $H_2O$. Die $H_2SO_4$ würde also aus mechanischen Gründen eine Gefrierpunktserniedrigung des W. von $7{,}692 \times 1{,}6 = 12{,}31°$, aus physikalischen von 17,83 und aus chemischen von 3,50, zusammen also von 33,64° bewirken. Die beobachtete Erniedrigung ist 34°. In die Berechnung des Wertes ist allerdings der beobachtete schon als ein Glied eingetreten. Man würde aber nach der regula falsi auch ohne den beobachteten Wert zu kennen, denselben sehr angenähert auf diesem Wege berechnen können. Auf demselben Wege ergeben sich folgende Gefrierpunktserniedrigungen für die Hydrate mit:

| | $130H_2O$ | $60H_2O$ | $24H_2O$ | $13H_2O$ | $9H_2O$ |
|---|---|---|---|---|---|
| berechnet | 1,39 | 3,44 | 11,52 | 33,64 | 72,77 |
| gefunden | 1,59 | 3,80 | 11,83 | 34,00 | 72,63. |

Das aktive Wassermolekül ist bei dem Hydrate mit 9 W. nicht mehr das dreifache, sondern das einfache, und bei der gleichen molekularen Zus. hat sich auch für die Gemische von A. und W. das Gleiche ergeben. Man kann auch, vom Gefrierpunkt

ausgehend, die bei der chemischen Wirkung absobierte Wärme berechnen und daraus die Zus. des nächst niedrigen Hydrates ermitteln. So ergaben sich Hydrate bei einem Prozentgehalt von bezw. 31,1, 38,5 und 49,5 anstatt gefunden: 29,5, 37,7 und 49,8%. Existierten keine Hydrate in der Lsg., so würde der Unterschied zwischen den berechneten und gefundenen Werten 1,6—10,3% betragen. Vf. nimmt auf Grund seiner Berechnungen die frühere Angabe zurück, dafs ein Hydrat mit 510 W. bestehe; die Existenz der übrigen hat sich auch auf diesem Wege bestätigt. Für Lsgg., die zwischen zwei Hydraten liegen, erhält man bei der Berechnung der Gefrierpunktserniedrigung richtige Werte nur, wenn man die Annahme zu grunde legt, dafs die Lsg. ein Gemisch des nächst höheren und des nächst niederen Hydrates ist, nicht aber, wenn man sie selbst als Hydrat auffafst. Nicht so grofs als bei den Verbb. mit viel W. ist die Übereinstimmung bei denen von $H_2SO_4$ mit wenig W. Es sind die Erniedrigungen unter F. des Monohydrates = 10,35° für:

| | $36H_2SO_4 + H_2O$ | $12H_2SO_4 + H_2O$ | $6H_2SO_4 + H_2O$ | $3H_2SO_4 + H_2O$ |
|---|---|---|---|---|
| gefunden | 3,05 | 8,85 | 18,60 | 41,60 |
| berechnet | 1,89 | 7,38 | 16,97 | 38,61. |

Das aktive Molekül ist bei diesen Verbb. $12H_2SO_4$, und das mechanische Moment für die Erniedrigung des Gefrierpunktes scheint hier zu fehlen; dies liegt wahrscheinlich daran, dafs der gelöste Körper, also das W., hier ein sehr grofses Molekül, vielleicht $36H_2O$, hat, und dafs die dadurch bewirkte Erniedrigung eine sehr kleine Gröfse besitzt.

In der Diskussion, die sich an diesen Vortrag schlofs, sprach Ramsay die Ansicht aus, dafs auch von den Verteidigern der Van't Hoff'schen Anschauung von der Natur der Lsgg. die Möglichkeit nicht bezweifelt werde, dafs gewisse Erscheinungen bei Lsgg. durch Hydratbildung erklärt werden können. Die Zuverlässigkeit von Person's Berechnungen über den „fest-flüssigen kritischen Punkt" von —160° bezweifelt Ramsay. Er hält aufserdem einen allmählichen Übergang des aktiven Moleküls $3H_2O$ in $H_2O$ für wahrscheinlicher als den von Pickering angegebenen plötzlichen zwischen dem Hydrat mit 13 und dem mit 9 Molekülen W.; die eigenen Beobachtungen Ramsay's hätten dahin geführt, dafs das Molekül des flüssigen W. aus $4H_2O$ bestände.

Vf. entgegnet darauf, dafs der absolute Nullpunkt von Person zwar nur hypothetisch sei, aber doch nicht mehr als der absolute Nullpunkt der Temperatur von —273°, der der Berechnung zu grunde gelegt, zu richtigen Ergebnissen führe. Der Übergang des aktiven Wassermoleküls von $3H_2O$ zu $H_2O$ sei nicht ein plötzlicher, sondern findet innerhalb der Grenzen von 8% in der Konzentration der Lsgg. statt. In den meisten Fällen besteht das aktive Wassermolekül aus $3H_2O$, in manchen aber auch aus $4H_2O$. (LChS. [2/11.*]; ChN. **60**. 278—80. 6/12. 89.) Bodländer.

**T. L. Phipson**, *Atomistische Betrachtungen.* In einer 1886 erschienenen Monographie hat Vf. eine neue Atomtheorie entwickelt. Zur Aufklärung von Mifsverständnissen bemerkt Vf., dafs nach seiner Ansicht die Atome aller Elemente nach Umfang, Gewicht und Form gleich also identisch seien, und dafs sich die Elemente nur durch den Raum zwischen den einzelnen Atomen unterscheiden. Diesen Raum nennt Vf. *Phlogiston* und meint, dafs aus ihm die Bewegung, Wärme u. Elektrizität hervorgehe. Je mehr Phlogiston ein Element enthalte, um so mehr Energie besitze es, und die Elemente, die die organischen Körper bilden, haben die meiste Energie. (ChN. **60**. 299.) Bodländer.

**Emil Masing**, *Über Krystallwachstum durch Dialyse und Elektrolyse.* Vf. hat nach den bekannten Methoden einige in W. unl. Substanzen in nicht sonderlich gut ausgebildeten Krystallaggregaten erhalten. (PRu. **28**. 753—58.) Bodländer.

**Daniel Berthelot**, *Untersuchung der Affinitäten der Asparaginsäure durch die elektrische Leitungsfähigkeit.* Vf. hat die Leitungsfähigkeit folgender Gemenge in

verschiedenen Verhältnissen untersucht: 1. Asparaginsäure u. Chlornatrium, 2. asparaginsaures Natron und Chlorwasserstoffsäure, 3. Asparaginsäure und Chlorwasserstoffsäure, 4. Asparaginsäure und asparaginsaures Natron, 5. asparaginsaures Natron und Natron, 6. asparaginsaures Natron und Chlornatrium. In allen Fällen ergab sich Übereinstimmung zwischen Theorie u. Vers. (Cr. **109**. 864—67. [2/12.* 89.].) SACHSSE.

**L. Ilosvay de N. Ilosva**, *Chemische Untersuchungen.* Vf. weist zunächst nach, daſs der mit Schwefelsäure u. Kaliumpermanganat dargestellte *Sauerstoff kein Oxon enthält.* Die dem letzteren zugeschriebenen Rkk. werden entweder durch Chlor hervorgebracht, wenn das Permanganat chlorhaltig ist, oder durch Spuren von Übermangansäureanhydrid. Trägt man Sorge, dieses zurückzuhalten, so bleibt die Ozonwirkung aus. Die zweite Mitteilung des Vf.'s bezieht sich auf die Bildung von salpetriger Säure in gewissen Fällen lebhafter Verbrennung und die Bildung von Cyan (Blausäure) in der umgekehrten Flamme. Von der Annahme ausgehend, daſs durch Erniedrigung der Temperatur der Flamme oder durch vollständigen Verbrauch des Sauerstoffs durch die Flamme die sonst bei der Verbrennung stattfindende Bildung von Stickoxyden vermieden werden könnte, stellte Vf. einige Versuche an, indem er die erste Bedingung dadurch herzustellen versuchte, daſs er die Flamme eines BUNSEN-Brenners zurückschlagen lieſs und dieser kleinen Flamme viel Luft beimischte, dann indem er in eine leuchtende Flamme $CO_2$ einführte, um sie farblos zu machen. Die zweite Bedingung wurde dadurch erreicht, daſs eine umgekehrte Flamme durch Verbrennung von Luft in Leuchtgas hergestellt wurde. In allen drei Fällen wurde indes salpetrige Säure beobachtet, in dem letzten allerdings nur sehr schwach. Umgekehrt kann man die Menge der salpetrigen Säure durch Steigerung der Flammentemperatur vergröſsern. Letzteres wird bewirkt durch Beimischung von Sauerstoff oder von Stickstoffoxyd zu der Flamme, indes wird durch das Dioxyd natürlich die Menge der durch Verbrennung entstehenden Nitrite u. Nitrate vergröſsert. Bei diesem letzten Vers. verfiel indes Vf. auf den Gedanken, unter den Verbrennungsgasen nach Cyan zu suchen. Wenn die mit $NO_2$ gemischte Luft in Leuchtgas gebrannt hat, so findet sich nach kurzer Zeit in der Natronlösung, durch welche die Gase hindurchgeführt werden, Cyanwasserstoffsäure, brennt aber Luft allein oder mit O gemengt, so läſst sich keine Spur nachweisen. Auch $NH_3$ wurde unter den Prodd. der lebhaften Verbrennung von Kohle, A., Stearin, Petroleum und von Luft in Leuchtgas gefunden. Es beweist dies, daſs bei höherer Temperatur der N groſse Affinität gegen H, O und C besitzt.

Die *Vereinigung des Stickstoffs mit dem Sauerstoff* gelingt auch durch Platin. Läſst man über erhitzten Platindraht, Platinschwamm oder Platinschwarz gereinigte Luft gehen, so tritt salpetrige Säure auf. Mit dem ersteren findet die Wirkung zwischen 280 und 350° statt, verliert sich aber nach etwa $1^1/_2$stündigem Erhitzen. Mit Platinschwarz beginnt die Einw. bereits bei 180°, erreicht bei 250° ihr Maximum und wird schwach, wenn die Temperatur 300° überschreitet. Mit Platinschwamm endlich beginnt die Einw. gegen 250° und steigt bis zu 300°, über 350° wird sie schwächer und nach 3—4 Stunden gleich Null. Alle Arten von Platin erlangen die Fähigkeit, N mit O nach einiger Zeit wieder zu verbinden. Der Stickstoff verbindet sich auch mit dem Sauerstoff durch die langsame Oxydation des durch H reduzierten Eisens. Das Eisen wurde in einem trockenen und reinen Luftstrome erhitzt, sobald die Temperatur auf 190° gestiegen war, fand eine starke Gasabsorption statt, welche bis 250° andauerte. In der über das Eisen hinweggegangenen Luft fand sich bald salpetrige Säure, mehr noch davon aber in dem Eisenoxyd selbst, als dieses mit etwas W. geschüttelt wurde. (BPar. [3.] **2**. 734—41. 5/12. 89.) SACHSSE.

**Henri Moissan**, *Darstellung und Dichte des Fluors.* Das Fluor wurde durch Elektrolyse der HF dargestellt (vgl. **88**. 136). Um das F vollständig von mit fortgeführter HF zu befreien, wurde dasselbe durch eine auf —50° abgekühlte Röhre

und dann durch Fluornatrium geleitet, welches bei gewöhnlicher Temperatur HF unter Bildung eines Fluorhydrats absorbiert. Das erhaltene F hatte alle Eigenschaften, welche Vf. früher angegeben. Zur Bestimmung des D. des F. füllte Vf. ein kleines Platinfläschchen mit dem Gase und wog dasselbe. Zur Bestimmung des Volums wurde dann das Fläschchen unter W. geöffnet, wobei sich das F sofort mit dem W. zu HF und zu O umsetzte. Letzterer wurde aufgefangen und mit Pyrogallussäure bestimmt. Ein kleiner Rest von Gas, der hierbei übrig blieb, bestand aus Stickstoff, mit welchem das Platinfläschchen vor dem Eintritte des F gefüllt worden war. Aus dem Sauerstoff ergiebt sich nun das Volum des F und damit und aus dem absoluten Gewichte auch das D. Als Mittelzahl aus drei gut übereinstimmenden Verss. folgte 1,265, während die theoretische Zahl (D. des H = 0,06927, Atomgewicht des F = 19) 1,316 ist. (Cr. **109**. 861—64. [2/12.* 89].) SACHSSE.

**Henri Moissan**, *Über die Farbe und das Spektrum des Fluors*. Um die Farbe des Fluors zu untersuchen, hat sich Vf. Platinröhren von 0,5 bis 1,0 m Länge bedient, welche an ihren Enden mit Platten von ganz reinem Flufsspat geschlossen waren. Seitliche Rohre an den Enden gestatteten, das F einzuleiten und auszuleiten. Der Apparat wurde zuerst sorgfältig getrocknet, dann leicht geneigt, um ihn durch Verdrängung der Luft mit F zu füllen, bis dieses bei seinem Austritte Silicium zum Entzünden brachte. Dann wurde die Zu- und Ableitungsrohre durch eingeriebene Platincylinder verschlossen. In einer Dicke von 0,5 m besitzt das F eine grünlichgelbe Farbe, viel geringer als die einer gleich dicken Cl-Schicht. Die Farbe unterscheidet sich auch dadurch von der des Cl, dafs sie mehr ins Gelbe zieht. In einer Dicke von 1 m untersucht, zeigte das F mit dem Spektroskope keine Absorptionsbänder.

Vf. erwähnt noch eines anderen Vers., welcher mit einer Platinröhre von 0,5 m Länge gelang. Zu dem Inhalte derselben, der aus F bestand, liefs man etwas W. treten. Dasselbe wurde durch das F zers. unter Bildung von HF und Ozon. Letzteres Gas bildet sich in solcher Menge, dafs die ganze Röhre die tief indigoblaue Farbe annimmt, welche bereits HAUTEFEUILLE und CHAPPUIS am Ozon beobachtet haben. Nach einigen Minuten zers. sich das Ozon infolge der Temperatur des Laboratoriums, und die Farbe verschwindet. Die Einw. des F auf das W. ist der erste Vers., bei welchem Ozon in so konzentriertem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur erzeugt worden ist.

Schliefslich hat Vf. noch das leuchtende Spektrum des Fluors untersucht. Als Apparat diente dazu eine an beiden Enden mit Stopfen aus Flufsspat verschlossene Röhre, durch welche dicke Gold- oder Platindrähte als Elektroden hindurch gingen. Eine seitliche kurze Röhre, die mit einer durchsichtigen Flufsspatplatte verschlossen war, erlaubte, den zwischen den Drähten überspringenden Funken zu beobachten, Vf. hat im ganzen 13 Linien gesehen, die sämtlich im Rot lagen, und deren Wellenlängen er gemessen hat. (Cr. **109**. 937—40. [16/12.* 89].) SACHSSE.

**Besson**, *Über den Erstarrungspunkt von Arsentrichlorid u. Zinnchlorid*. Reines Arsentrichlorid soll bei —29° noch nicht fest werden. Es genügt indes bereits eine Temperatur von —18°, um das Chlorid unter beträchtlicher Volumverminderung in weifse, glänzende Krystallnadeln übergehen zu sehen, wenn es nur von einem Überschusse an Cl befreit ist. Sättigt man das Arsenchlorid bei 0° mit Chlor, so wird es nicht eher als bei —30° fest, und zwar mit einer solchen Kontraktion, dafs der feste Körper nur die Wände der Röhre zu überziehen scheint, in welcher man den Vers. anstellt. Bei einer noch niedereren Temperatur ist das Chlorid im Stande, noch beträchtlichere Mengen von Cl zu absorbieren, und wenn man bei —30° sättigt, so steigt das Volum auf das Drei- bis Vierfache des anfänglichen, wobei eine gelbe Fl. entsteht, die bei —60° noch nicht fest wird. Man könnte annehmen, dafs sich unter diesen Verhältnissen eine Verb. von Chlor mit dem Chlorid bildet. Wirft man

indes die auf —50° abgekühlte M. in W. von gewöhnlicher Temperatur, so erhält man durch Zers. nur arsenige Säure. Das Resultat ist um so überraschender, weil in dem Falle einer einfachen Leg. des Cl in dem Chlorid der Überschufs des Cl doch wenigstens einen Teil der arsenigen Säure hätte oxydieren müssen. Folgender Vers. spricht indes ebenfalls für eine einfache Leg. des Chlors in dem Chlorid. Durch eine eigentümliche Vorrichtung läfst Vf. bis —35° abgekühltes flüssiges Cl. zu festem Arsenchlorid treten. Bei Erhöhung der Temperatur kommt zunächst das Cl ins Kochen, dann verflüssigt sich das Chlorid, endlich mischen sich beide Fll., ohne dafs irgend eine anormale Wärmeentwickelung wahrnehmbar wird. Zinnchlorid, von Cl sorgfältig befreit, wird bei —33° fest. Es ist ebenfalls fähig, bei niederer Temperatur grofse Mengen von Cl zu absorbieren, wobei sich das Volum vermehrt. Die Gegenwart von Cl erniedrigt den Erstarrungspunkt. (Cr. **109**. 940—41. [16/12.* 89].)

SACHSSE.

**J. B. Senderens**, *Über ein neues Kaliumdisulfat.* Eine wss. Leg. von gewöhnlichem Disulfat, $S_2O_6HOKO$, wurde bei gelinder Wärme so weit eingedampft, dafs sie beim Erkalten eine feste M. bildete. Das feste Salz bedeckte sich nach 4 bis 5 Tagen mit seidenglänzenden Nadeln, welche sich durch Wachstum u. Verästelung vermehrten. Bei der Analyse ergaben diese Krystalle die Formel $S_2O_6.HO.KO + 11\,HO$. Das Salz schm. bei 30° und verliert sein Krystallwasser bei 100° vollständig, unter dieser Temperatur schon teilweise. Sobald die Verästelungen ihre vollständige Entwickelung erreicht haben, fallen sie zusammen u. verflüssigen sich. Die Temperatur mufs zur Bildung der Krystalle eine sehr niedere sein, bei 18—20° bilden sie sich nur sehr langsam und erreichen unbedeutende Entwickelung. (BPar. [3. **2**. 728. 5/12. 89.)

SACHSSE.

**A. Étard**, *Über die gleichzeitige Löslichkeit von Chlorkalium und Chlornatrium.* Die Linie, welche die Löslichkeit eines Gemenges von NaCl und KCl darstellt, ist zwischen —20° und +180° eine Gerade, deren Gleichung:

$$y_{-20}^{+180} = 27{,}0 + 0{,}0962t$$

ist. Wahrscheinlich verlängert sich diese Gerade noch über 180° hinaus bis zu 738°, dem F. des KCl. Die Löslichkeitslinien des KCl u. NaCl, jedes für sich genommen, stellen ebenfalls Gerade vor, in dem Gemenge beider findet aber eine Kreuzung beider Kurven statt, derart, dafs die Löslichkeit des NaCl von einer gewissen Temperatur ansteigt, die des KCl sinkt. Diese Kreuzung der Löslichkeitslinien der Einzelsalze in dem Gemenge scheint den Zweck zu haben, die Geradlinigkeit der Löslichkeit des Gemenges beider Salze zu erhalten, und scheint dem Vf. in gewisser Beziehung zu stehen mit der Hypothese von ARRHENIUS über die Dissociation der elektrolytischen Elemente oder Ionen. (Cr. **109**. 740—43. [11/11.* 89].)

SACHSSE.

**A. Joannis**, *Verbindungen von Kalium und Natrium mit Ammoniak.* GORE hat gefunden, dafs Kalium u. Natrium sich in flüssigem Ammoniak lösen, und andere Forscher haben versucht, eine bestimmte Zus. für diese Fl. festzustellen. Vf. hat nun die Bildung dieser Körper bei verschiedenen Temperaturen untersucht, wobei er sich eines vollkommen reinen und wasserfreien Ammoniaks bediente. Ohne in Einzelheiten einzugehen, will Vf. hier nur die hauptsächlichen Resultate mitteilen: 1. Wendet man auf 1 Äq. des Alkalimetalls 20 Äquivalente Ammoniak an, so vermindert sich der Druck dieses Gases rasch, wenn man Ammoniak wegnimmt. 2. Von einem gewissen Augenblicke an wird der Druck konstant. Hierbei hat die Natriumverb. die Formel $Na + 5{,}3\,NH_3$ bei 0°. Die Tension ist 170 cm Quecksilber. Diese Zus. schwankt mit der Temperatur, und es ist also keine Verb. trotz der Konstanz der Tension des Ammoniaks. 4. Nimmt man noch mehr von dem Gase weg, so scheidet sich aus der Fl. ein fester Körper aus, welcher dieselbe Farbe hat wie diese, er ist intensiver rot als Kupfer. 5. Wenn nicht mehr als 1 Äq. Ammoniak mit dem

Alkalimetall verbunden bleibt, ist keine Spur von Fl. mehr vorhanden, und es bleibt nur festes Na- oder K-Ammonium zurück. Fährt man fort, Ammoniak hinwegzunehmen, so erscheint das Metall. Die Zus. des festen Na-Ammoniums liegt zwischen 1 Äq. Na u. 0,95 bis 1,33 Äq. Ammoniak. (Cr. **109**. 900—2. [9/12.* 89].) SACHSSE.

**G. Wyrouboff**, *Über ein saures Cersulfat.* Während man früher die beiden Oxyde des Cers als CeO u. $Ce_2O_4$ formulierte, schreibt man dieselben jetzt, wesentlich gestützt auf die Hypothese von MENDELEJEFF, $Ce_2O_3$ u. $CeO_2$, wobei das Atomgewicht zu 141,6 angenommen wird. Letztere Zahl steht allerdings nach den Unterss. von HILLEBRAND über die spezifische Wärme des Cers in besserer Übereinstimmung mit dem Gesetze von DULONG und PETIT als das früher angenommene Atomgewicht von 94,4. Trotz alledem glaubt Vf., auf diesen physikalischen Gesichtspunkt kein allzu grofses Gewicht legen und an der alten Formel der Ceroxyde festhalten zu dürfen, wofür er eine Anzahl teils physikalischer, teils chemischer Gründe anführt. Zu letzteren gehört nun auch der neue Fall, welcher den Gegenstand der vorliegenden Abhandlung bildet. Das Sulfat des niederen Ceroxyds l. sich etwas in konz. Schwefelsäure. Verdampft man eine solche Lsg., so setzen sich kleine durchsichtige, stark glänzende Nadeln ab, welche die Formel $CeSO_4.H_2SO_4$ haben, wenn Ce = 94,4. Das Salz ist an trockener Luft sehr beständig, absorbiert aber äufserst begierig Feuchtigkeit, wobei die Krystalle matt u. undurchsichtig werden. Nach seiner Bildung und nach seinen Eigenschaften ähnelt das Salz aufserordentlich den von SCHULTZ (1868) untersuchten sauren Sulfaten der Metalle der Magnesiumreihe. Nimmt man dagegen Ce = 141,6, so wird die Formel des Salzes zu $(SO_3)_3Ce_2O_3.3H_2SO_4$, die vollständig vereinzelt dastehen würde, da die sauren Salze der Sesquioxyde trotz vielfacher Versuche zu ihrer Darstellung vollkommen unbekannt sind. (BPar. [3.] **2**. 745—47. 5/12. 89.) SACHSSE.

**Raoult Varet**, *Ammoniakalische Quecksilbercyanide*, $Hg_2Cy_2.2NH_3$. In einer alk. $NH_3$-Lsg. l. man Cyanquecksilber bis zur Sättigung, wobei man einen trockenen $NH_3$-Strom hindurchgehen läfst. Man erwärmt auf 50—60°, filtriert u. leitet neuerdings trockenes $NH_3$ in die Lsg., indem man abkühlt. Nach Verlauf einiger Zeit scheidet sich ein krystallinischer Nd. von der angegebenen Zus. aus. Derselbe ist sehr veränderlich u. verliert sein $NH_3$ sehr leicht, so dafs nach Verlauf eines halbstündigen Liegens an der Luft nur noch $5^2/_5$ % $NH_3$ vorhanden sind, während die Formel 11,88 verlangt. $Hg_2Cy_2.2NH_3.HO$ scheidet sich aus einer gesättigten Lsg. von Cyanquecksilber in sehr konz. wss. Ammoniak beim Abkühlen aus, ebenfalls sehr veränderlich, doch weniger als das vorausgehende Salz. $Hg_2Cy_2.NH_3$, gewöhnliches Ammoniak wird mit einem grofsen Überschusse von HgCy im geschlossenen Raum auf 40° erwärmt. Beim Erkalten scheiden sich kleine Krystalle von obiger Zus. aus, die an der Luft sehr veränderlich sind. Auf trockenem Wege, durch Überleiten von $NH_3$ über gepulvertes Cyanquecksilber läfst sich nur eine Verb. $5HgCy.NH_3$ erzeugen. $Hg_2Cy_2.NH_3.HO$, man sättigt gewöhnliches Ammoniak mit Cyanquecksilber, fügt dann noch $^1/_{10}$ Ammoniak zu u. läfst bei 0° krystallisieren. An der Luft sehr veränderlich. (Cr. **109**. 903—4. [9/12. 89].) SACHSSE.

## Organische Chemie.

**E. Guinochet**, *Über eine mit der Carballylsäure isomere Säure.* Vf. hat vor einiger Zeit (**89**. I. 315) die Darst. und die Eigenschaften der Tribromcarballylsäure beschrieben. Die Säure kann durch Einw. von 4 Äq. Br auf 1 Mol. Aconitsäure erhalten werden und entsteht durch Ersatz von H durch Br mit gleichzeitiger Addition von $Br_2$. Die bromierte Säure, $C_{12}H_5Br_3O_{12}$, kann also geschrieben werden $C_{12}H_5BrO_{12}.Br_2$, u. ist das Dibromid der Monobromaconitsäure. Läfst man auf die-

selbe Na-Amalgam wirken, um das Br durch H zu ersetzen, so erhält man eine neue, mit der Carballylsäure isomere Säure. Dieselbe unterscheidet sich von der Carballylsäure durch ihre Krystallform und durch ihre Löslichkeit. Während die Carballylsäure in W. sll. ist, ist die neue Säure wl. Letztere schm. außerdem bei 181°, die Carballylsäure bei 158°, und endlich sublimiert die neue Säure sehr leicht und unter Bedingungen, unter welchen die Carballylsäure fix ist. Das Ba-Salz der neuen Säure hat die Zus. $C_{12}H_8Ba_2O_{12}$ und ist krystallinisch und in W. l. Das Ba-Salz der Carballylsäure ist amorph, in W. unl. und hat die Formel $C_{12}H_8Ba_2O_{12} + 7HO$. Das Ca-Salz der neuen Säure ist krystallinisch u. hat die Zus. $C_{12}H_8Ca_2O_{12} + 12HO$, es verliert bei 100° 8 Äq. W., den Rest erst bei 200°. Das Ca-Salz der Carballylsäure ist $C_{12}H_8Ca_2O_{12} + 3HO$ und ist amorph. (Cr. **109**. 906—8. [9/12.* 89].)

SACHSSE.

**C. Tanret**, *Zwei neue Zuckerarten aus der Quebrachorinde.* Der eine dieser Zucker ist in der Rinde enthalten, der andere entsteht aus diesem durch Spaltung. 1 kg Rinde liefert 1 g Zucker, welchen Vf. *Quebrachit* nennt. Die Zus. ist $C_{14}H_{14}O_{12}$. Erhitzt man den Quebrachit mit Jodwasserstoff, so bildet sich Jodmethyl und ein neuer, linksdrehender Inosit nach der Gleichung $C_{14}H_{14}O_{12} + HJ = C_{12}H_{12}O_{12} + C_2H_3J$. Der Quebrachit ist somit der Monomethyläther eines besonderen Inosits, analog den Piniten von MAQUENNE. Derselbe krystallisiert in rhombischen, wasserfreien Prismen von stark zuckerartigem Geschmack, er ist sll. in W., ziemlich l. in h. A., selbst in absolutem, aber unl. in Ä. Sein $D_0$ ist 1,54, F. 186—187°. Bei 210° im luftleeren Raume siedet er und kondensiert sich in schönen Nadeln. Es ist also ein flüchtiger Zucker. $\alpha_D = -80°$. Der Quebrachit gärt unter dem Einflusse von Bierhefe, ist ohne Einw. auf FEHLING'sche Lsg. und reduziert in der Wärme ammoniakalische Silberlsg. Alk. Lsg. und verd. Säuren scheinen ihn nicht anzugreifen, von basischem Bleiacetat wird er nicht gefällt, sondern nur von ammoniakalischem Bleiacetat, wenn seine Lsg. nicht zu verd. ist. Konz. Schwefelsäure l. den Quebrachit bei 100° unter Färbung und Bildung der *Quebrachitschwefelsäure*, deren Ca- und Ba-Salze l. und nicht krystallinisch sind. Mit basischem Bleiacetat erhält man ein unl. Bleisalz, welches, mit Schwefelsäure zers., die linksdrehende freie Säure giebt. Mit Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink erhitzt, giebt der Quebrachit einen bei 89° schm. krystallisierten Äther. Mit konz. Schwefelsäure und Salpetersäure entsteht ein Salpetersäurequebrachit, welcher sehr unbeständig und in W. unl. ist und bei Handwärme bereits erweicht. Aus dem Prod., welches durch Einw. der HJ entsteht, läßt sich nach Abdestillieren des Jodmethyls und der HJ der zweite Zucker durch ein Gemenge von A. und Ä. fällen. Vf. nennt denselben *linksdrehenden Inosit*. Derselbe bildet glänzende prismatische Nadeln, welche mit Salpetersäure die SCHERER'sche Rk. geben. Die Zus. des linksdrehenden Inosits ist die des gewöhnlichen (optisch inaktiven) Inosits, $C_{12}H_{12}O_{12}2H_2O_2$. Ersterer ist in W. leichter l. als letzterer, wl. in A., unl. in Ä. Der linksdrehende Inosit verflüchtigt sich im Vakuum erst bei 250°. Sein $\alpha_D$ ist −55°. (Cr. **109**. 908—10. [9/12*. 89.].)

SACHSSE.

**Maquenne**, *Untersuchungen über den Perseit.* (An. [6.] **19**. 5—35. — C. **88**. 734 und 1457.)

ARENDT.

**P. Alexejeff** und **E. Werner**, *Einfluß gewisser Gruppen auf den Wert des Hydroxyls und Carboxyls in der aromatischen Reihe.* Führt man in das Molekül aromatischer Verbb. die Gruppen $NO_2$ oder $NH_4$ ein, so leidet die Verbindungswärme der Prodd. mit Natron gewisse Veränderungen. Es erschien nun den Vff. von Interesse, in dieser Beziehung zwischen den einzelnen Isomeren zu vergleichen und zu untersuchen, welche Veränderung die Verbindungswärme erfährt, wenn man durch Reduktion von der Nitrogruppe zu der Amidogruppe übergeht. Der erste Abschnitt der Unters. erstreckt sich auf die *Nitrophenole* $C_6H_4(NO_2)OH$. Die folgende Tabelle giebt die Resultate in cal.

| | | | Phenol | Ortho | Para | Meta |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Lösungswärme . . . . . | | | —2,1 | —6,295 | —4,540 | —5,198 |
| Verbindungswärme mit NaOH | | | | | | |
| Phenol | Natron | Salz | | | | |
| gelöst | gelöst | gelöst | + 7,660 | + 9,254 | + 8,711 | + 8,390 |
| fest | gelöst | gelöst | | + 2,959 | + 4,171 | + 3,192 |
| gelöst | gelöst | fest | | + 11,040 | + 5,990 | + 5,268 |
| fest | gelöst | fest | | + 4,745 | + 1,540 | + 0,070 |
| fest | fest | fest | | + 16,115 | + 12,820 | + 11,440 |
| fest | fest | als Hydr. fest | | | + 19,912 | + 16,362 |

Das W., welches sich bei der Verbindungsgleichung $C_6H_4(NO_2)OH$ fest + NaOH fest = $C_6H_4(NO_2)ONa$ + $H_2O$ abscheidet, ist ebenfalls als fest berechnet. Das Na-p-nitrophenolat und das Na-m-nitrophenolat krystallisieren mit W., $C_6H_4(NO_2)ONa.2H_2O$, auf diese Hydrate beziehen sich die Angaben der letzten Querreihe der Tabelle. Die Bildungswärme des m-Nitrophenolhydrats ergiebt sich also aus der Differenz 16,362 —11,440 = 4,922 cal., und die Bildungswärme des p-Nitrophenolhydrats aus 19,912 —12,82 = 7,092 cal. Aus den Angaben der Tabelle ersieht man, dafs die Lösungswärme deutlich durch Einführung der $NO_2$-Gruppe modifiziert wird, und zwar in verschiedener Weise für die drei Isomeren, und dafs die Einführung der $NO_2$-Gruppe in das Phenol die Verbindungswärme mit Natron erhöht, wenn alle Körper gelöst sind. Die o-Verb. entwickelt die meiste Wärme, dann kommt die p- und schliefslich die m-Verb. Auch Ostwald hat nach einer anderen Methode gefunden, dafs die sauren Eigenschaften der drei Nitrophenole sich von der o- zur m-Verb. vermindern.

*Azophenole*, $OHC_6H_4N{=}NC_6H_4OH$, die Verbindungswärme nach: $C_{12}H_{10}O_2N_2$ fest + 2NaOH gelöst ergab für o-Azophenol + 4,195 cal. und für p-Azophenol + 7,096 cal. Da Phenol fest + NaOH gelöst nach Berthelot + 5,3 cal. entwickelt, so ergiebt sich, dafs die Verbindungswärme mit NaOH geschwächt ist, und zwar für die beiden Isomeren in verschiedener Weise. (Zu berücksichtigen ist, dafs Phenol mit 1 Mol. NaOH 5,3 cal. entwickelt, p-Azophenol mit 2 Mol. NaOH 7,096 oder für 1 Mol. 3,5 cal. und o-Azophenol für 1 Mol. NaOH etwa 2,1 cal.)

Die Lagg. der Azophenole in dem Natron sollten benutzt werden, um den thermischen Effekt des Bromwassers zu untersuchen. Man weifs, dafs in dem Phenol die H-Atome 2,4,6 sich leicht durch Br ersetzen lassen. Da in dem Falle der Azophenole das Mol. durch die Einführung des N verdoppelt ist, so müfste man in beiden Isomeren 4 H-Atome leicht durch Br ersetzbar finden. Der Versuch wurde indes nicht ganz zu Ende geführt. Es scheint, dafs sich bei dem o-Azophenol ein disubstituiertes Prod. bildet, und dafs bei dem p-Azophenol die Substitution des Phenolwasserstoffes stattfindet. Das *Phenolazotoluol*, $CH_3C_6H_4N{=}NC_6H_4OH$ entwickelte: $C_{13}H_{12}ON_2$ fest + NaOH gel. + 2,228 cal.

*Nitrobenzoësäuren*, $C_6H_4(NO_2)CO_2H$. Die Resultate giebt folgende Tabelle:

| | | | Ortho | Para | Meta |
|---|---|---|---|---|---|
| Lösungswärme . . . . . | | | — 5,329 | — 8,882 | — 5,604 |
| Verbindungswämre mit NaOH | | | | | |
| Säure | Natron | Salz | | | |
| gelöst | gelöst | gelöst | + 15,169 | + 15,353 | + 12,781 |
| fest | fest | fest | + 17,266 | + 18,787 | + 19,650 |

Nach Berthelot entwickelt Benzoësäure mit NaOH, alles gelöst, + 13,5 cal. oder alles fest, + 17,4 cal. Vergleicht man diese Zahlen mit den obigen, so sieht man, dafs der Ersatz von H durch $NO_2$, wenn alles gelöst ist, für die o- und p-Verb. eine nahezu gleiche Vermehrung der Neutralisationswärme bedeutet, für die m-Verb. findet dagegen eine Verminderung der sauren Eigenschaften des Carboxyls dadurch

statt. Nimmt man an, daſs alle Körper ebenso wie das bei der Rk. entstehende W. fest sind, so ändert die Einführung der $NO_2$-Gruppe in der Benzoësäure die Acidität in der p-Stellung kaum, vermehrt sie dagegen in der p- und namentlich in der m-Stellung.

*Azobenzoësäuren*, $CO_2HC_6H_4N{=}NC_6H_4CO_2H$. Für die Gleichung $C_{14}H_{10}O_4N_2$ fest $+2NaOH$ fest $= C_{14}H_8Na_2O_4N_2$ fest $+ 2H_2O$ fest wurde gefunden für p-Azobenzoësäure + 37,247 cal. und für die m-Azosäure + 31,458 cal. Die p-Säure ist also energischer als die m-Säure.

*Amidobenzoësäuren*, $C_6H_4(H_2N)CO_2H$. Die Resultate waren im Vergleich mit der Benzoësäure:

| | Benzoësäure | Ortho | Para | Meta |
|---|---|---|---|---|
| Lösungswärme . . . . . | — 6,500 | — 4,344 | — 5,387 | — 4,160 |
| Verbindungswärme mit NaOH | | | | |
| Säure gelöst, Natron gelöst, Salz gelöst | + 13,500 | + 10,482 | + 12,130 | + 9,270 |
| Säure fest, Natron fest, Salz fest | + 17,400 | + 17,163 | + 16,181 | + 14,900 |

Der Ersatz eines H-Atoms in der Benzoësäure durch $NH_2$ schwächt also in allen Fällen die Verbindungswärme mit NaOH, am stärksten in der m-Säure. Die Gruppe $NO_2$ vermehrt also, und die Gruppe $NH_2$ vermindert die Verbindungswärme der Benzoësäure, und in beiden Fällen ordnen sich die Isomeren in derselben Weise. Man beobachtet die stärkste Vermehrung, bez. Verminderung für die m-Stellung, dann kommt die p-Verb. und endlich die o-Verb., die sich kaum ändert.

Vergleicht man die Verbindungswärmen der durch Reduktion und Zuführung von H auseinander hervorgehenden Säuren (alles fest):

| | Ortho | Para | Meta |
|---|---|---|---|
| Nitrobenzoësäuren | + 17,3 | + 18,8 | + 19,7 |
| Azobenzoësäuren | | + 18,6 × 2 | + 15,7 × 2 |
| Amidobenzoësäuren | + 17,2 | + 16,2 | + 14,9, |

so sieht man, daſs für die o-Verbb. die Zufuhr von H fast ohne Einfluſs auf die Bildungswärme der festen Salze bleibt, für die p-Verbb. tritt eine geringe Abschwächung und für die m-Verbb. eine starke Verminderung ein.

Die Cuminsäure, $C_6H_4(C_3H_7)CO_2H$, eine Benzoësäure, in welche die Gruppe $C_3H_7$ eingeführt ist, entwickelt bei der Bildung des festen Natronsalzes + 13,808 cal. Die Einführung von $C_3H_7$ hat also die Bildungswärme des Natronsalzes vermindert. Man beobachtete dieselbe Erscheinung bei der Einführung von $CH_3$ in die o-Stellung, die Bildungswärme des Natronsalzes der o-Toluylsäure ist + 14,2 cal., aber in der m-Stellung wirkt $CH_3$ nicht in der gleichen Weise, denn die Bildungswärme des Na-Salzes der m-Toluylsäure ist + 17,2 cal., eine Zahl, die kaum von der Bildungswärme des Benzoësäuresalzes abweicht.

Vff. haben endlich noch die Bildungswärmen der Na-Salze folgender Säuren bestimmt (alles fest): Nitrocuminsäure + 16,9, Azocuminsäure + 14,2 × 2, Hydroazocuminsäure + 14,6 × 2. (BPar. [3.] **2**. 717—28. 5/12. 89.) Sachsse.

**C. Fahlberg**, *J. Remsen und das Saccharin.* Nach Remsen und Burton (**89**. II. 874) ist das Saccharin des Handels kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch von Benzoësäuresulfinid, p-Sulfaminbenzoësäure u. o-sulfobenzoësaurem Kalium. Vf. erwidert darauf, daſs es vollkommen ausgeschlossen sei, daſs das von der Firma Fahlberg, List u. Co in den Handel gebrachte Saccharin o-sulfobenzoësaures Kalium enthalte, und vermutet, daſs Remsen das dem Saccharin anhaftende Chlorkalium für dieses Salz angesehen habe. Das Handelssaccharin enthält 0,5% chlor- und schwefelsaures Kalium, und zwar ist diese Beimengung ziemlich konstant. Die von Remsen zur Analyse des käuflichen Saccharins angewandte Methode ist nicht genau.

Die Angabe REMSEN's, daſs das Saccharin eine Beimischung von p-Sulfaminbenzoësäure enthalte, ist nicht neu und bereits vom Vf. und anderen Untersuchern gefunden worden. Indes enthält das Handelssaccharin nicht, wie REMSEN sagt, ca. 50%, sondern ziemlich konstant 60% reines Benzoësäuresulfinid. Falsch ist auch, was REMSEN über die Süſskraft des käuflichen Saccharins sagt. Da reines Benzoësäuresulfinid nicht 300, sondern 500 mal so süſs wie Zucker ist, so liegt es auf der Hand, daſs Handelssaccharin mit ca. 60% reinem Sulfinid 300 mal stärker süſst als gewöhnlicher Zucker. Übrigens wird von der Firma FAHLBERG, LIST und Co. seit längerer Zeit schon ein Saccharin puriss. hergestellt, das 500 mal süſser als Zucker ist. (ChZ. **13**. 1603—4. 4/12. 89.) SACHSSE.

**P. Cazeneuve**, *Über neue basische Campherderivate, die Camphamine.* Erhitzt man normalen Monochlorcampher 24 Stunden lang mit wss. Ammoniak auf 180°, so entsteht eine schwärzliche M., welche man in Essigsäure l. W. fällt aus dieser Lsg. unangegriffenen Monochlorcampher, welcher abfiltriert wird. Zu dem Filtrat setzt man überschüssiges K-Carbonat, schüttelt mit Ä. aus und verdunstet den Ä. im luftleeren Raume. Der Rückstand wird mit verd. HCl aufgenommen, wodurch sich noch etwas Monochlorcampher abscheidet. Dann wird mit $NH_3$ gefällt, filtriert und im Vakuum getrocknet. Aus Ligroin umkrystallisiert, bildet die Substanz kleine Nadeln, die bei 180° unter leichter Färbung schm., einen schwach bitteren Geschmack und einen an alten Tabak erinnernden Geruch haben. Die Substanz ist unl. in W., l. in A., Ä., Chlf., Ligroin und in angesäuertem W., wodurch krystallisierende Salze entstehen. Die Analyse ergab $C_{10}H_{15}(H_2N)O$. Die Base wird von Chloracetyl nicht angegriffen und reduziert FEHLING'sche Lsg. nicht, sie unterscheidet sich dadurch von dem Amidocampher von SCHIFF (**80**. 630). Aller Wahrscheinlichkeit nach bildet sich die Substanz nach der Gleichung:

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}CHCl\\CO\end{matrix} + 2NH_3 = C_8H_{14}<\begin{matrix}CH.H_2N\\CO\end{matrix} + H_4NCl.$$

Die schwache Ausbeute (20% vom angewandten Monochlorcampher) hat bis jetzt weitere Unterss. gehindert. Wendet man bei dieser Rk. statt des normalen Monochlorcamphers den durch unterchlorige Säure dargestellten (**89**. II. 502) an, so erhält man eine isomere Base, welche nicht krystallisierbar und sehr veränderlich ist. Auch ihre Salze sind nicht kystallinisch und sehr veränderlich. (BPar. [3.] **2**. 715—17. 5/12. 89.) SACHSSE.

## Physiologische Chemie.

**E. Schulze** und **E. Steiger**, *Untersuchungen über die stickstofffreien Reservestoffe der Samen von Lupinus luteus und über die Umwandlungen derselben während des Keimprozesses.* Die Arbeit ist eine von der Göttinger Akademie gekrönte Preisschrift, welche Vff. nunmehr nebst nachträglichen Erweiterungen veröffentlichen. In einer Einleitung umgrenzen Vff. zunächst die Aufgabe. Von den N-freien Bestandteilen des Lupinensamens ist anfänglich nur das fette Öl mit Bestimmtheit als Reservestoff angesprochen worden. Unter den übrigen nicht fettartigen N-freien Stoffen findet sich noch das dextrinartige $\beta$-Galaktan und ein zweiter unl. Stoff, welcher nicht isolierbar ist, das Paragalaktan. Die Unters. erstreckt sich demnach auf das Schicksal des Ätherextrakts und der genannten beiden Kohlehydrate. In gewisser Beziehung, nämlich auf mikroskopischem und mikrochemischem Wege hat PFEFFER bereits vorgearbeitet, weshalb Vff. dessen Versuchsergebnisse reproduzieren, um sich dann der Mitteilung der Methoden zuzuwenden. Letztere bezieht sich auf die Vorrichtung der Samen und Keimpflanzen zur Analyse. Sämtliche Angaben beziehen

sich auf schalenfreie Trockensubstanz. Die Keimlinge waren sämtlich bei Luftabschluſs erzogen.

Die in A. l. Bestandteile der Lupinensamen und der Samen überhaupt erfahren beim Keimen eine Verminderung. Es wäre aber ein Irrtum, wenn man annehmen wollte, daſs diese Verminderung des Ätherextrakts der Abnahme des eigentlichen Fettes, d. h. der Glyceride genau entspräche, denn der Ätherextrakt schlieſst neben den Glyceriden auch andere Stoffe ein, u. diese letzteren erfahren zum Teil während der Keimung nicht eine Verminderung, sondern eine Vermehrung. Um einen besseren Einblick in die hier stattfindenden Stoffumwandlungen zu gewinnen, muſs man das Schicksal der einzelnen Ätherextraktbestandteile während des Keimungsvorganges verfolgen. Das Rohfett der Lupinensamen enthält neben einer vermutlich sehr geringen Farbstoffmenge Glyceride, Cholesterin, Lecithin und wahrscheinlich auch etwas wachsartige Substanz. Cholesterin läſst sich nach Verseifung des Rohfettes mit alkoh. Kalilauge durch Ä. ausziehen. Die vereinigten äth. Extrakte werden abgedampft, den Rückstand l. man in einer möglichst geringen Menge sd. A. Beim Erkalten desselben scheiden sich dann Cholesterinblättchen ab, die man nach Abpressen wägen kann. Daſs das erhaltene Resultat nur approximativ sein kann, braucht kaum gesagt zu werden. Nach diesem Verfahren wurde der Cholesteringehalt in vier Mustern von Lupinensamen bestimmt und ergab 0,16% im Mittel. Über das Cholesterin aus Lupinen liegen Unterss. von Schulze und Barbieri (**82**. 397. 723) und von Jacobson (**87**. 1295) vor, welche in ihren Resultaten nicht völlig übereinstimmen, was indes für die vorliegende Arbeit ohne Bedeutung ist. Zur Bestimmung des Lecithins haben Vff. bereits früher (**87**. 525) eine neue Methode angegeben. Was endlich die Bestimmung der Glyceride anlangt, so geschah dieselbe aus der Differenz. Subtrahiert man vom Gesamtbetrage des Ätherextraktes den Gehalt an Cholesterin und Lecithin, so entspricht der Rest annähernd der vorhandenen Glyceridenmenge. Freie Fettsäuren können im Lupinenrohfette der Samen nur in äuſserst geringer Menge vorhanden sein. Dagegen ist in den Samenschalen, wie Vff. beiläufig bemerken, noch ein Stoff vorhanden, welcher sich durch Ä. ausziehen läſst, krystallisiert aber nicht die Rk. der Cholesterine giebt.

Die in A. l. Bestandteile der Cotyledonen der etiolierten Keimlinge enthalten neben Glyceriden und Cholesterin nur minimale Mengen von Lecithin. Das Rohfett aus den Axenorganen scheint nur äuſserst geringe Mengen von Glyceriden zu enthalten, Cholesterin findet sich in beträchtlicher Menge vor, ist aber verschieden von dem aus ungekeimten Samen und Cotyledonen erhaltenen Cholesterin u. daher als Caulosterin zu bezeichnen (**82**. 397). Lecithin fand sich in dem aus Axenorganen gewonnenen Rohfett ebenfalls nur in Spuren vor, reichlich dagegen freie Fettsäuren. Endlich enthält dieses Rohfett in geringer Menge Substanzen, welche sich in Ä. nur schwierig wieder auflösen, über deren Natur aber keine weiteren Angaben gemacht werden können. Stellt man diese Befunde den Befunden bei den ungekeimten Samen gegenüber unter Berücksichtigung der Gewichtsveränderungen, welche letztere während des Keimens erfahren haben, so sieht man, daſs während dieses Prozesses die Glyceride eine starke Abnahme erfahren haben, während das Cholesterin zugenommen hat. Das Lecithin hat ebenfalls stark abgenommen, womit das Auftreten einer nicht unbeträchtlichen Menge von Cholin (**87**. 864) wahrscheinlich zusammenhängt.

Vff. wenden sich nunmehr zu dem oben erwähnten dextrinartigen Kohlehydrat, $\beta$-Galaktan (B. **19**. 827), dessen Darst. zunächst beschrieben wird. Dasselbe bildet ein weiſses, amorphes Pulver, welches u. Mk. als eine Aneinanderhäufung von kleinen Kügelchen erscheint. In W. ist es ll., die wss. Lsg. wird durch Jod nicht gefärbt u. reduziert nicht Fehling'sche Lsg., Formel $C_6H_{10}O_5$, $\alpha_D = +148{,}6°$. Die Drehung steigt mit der Konzentration in geringem Grade. Mit verd. Mineralsäuren entsteht Galaktose, durch Malzdiastase ist das Galaktan unveränderlich, mit Salpetersäure erhält

man Schleimsäure, durch Einw. von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid entsteht ein Triacetylgalaktan. Aufser der Galaktose entsteht aus dem Galaktan wahrscheinlich noch eine andere zur Gruppe der Glykosen gehörige Zuckerart, welche ein ziemlich bedeutendes Drehungsvermögen nach rechts besitzen mufs. Es scheint, dafs nur die Hälfte der aus dem Galaktan entstehenden Zuckermenge Galaktose ist. Trotzdem müssen es die Vff. für sehr wahrscheinlich erklären, dafs das Galaktan ein chemisch einfacher Körper ist, obwohl die Entscheidung dieser Frage für die in dieser Arbeit verfolgten Zwecke nicht unbedingt erforderlich ist. Zur quantitativen Bestimmung des Galaktans mufste dasselbe in Zucker umgewandelt und dieser durch FEHLING'sche Lsg. bestimmt werden. Diese Methode giebt aber nur dann richtige Resultate, wenn nicht aufserdem an sich reduzierende Zucker vorhanden sind. Diese Erwägung lenkte die Aufmerksamkeit auf den in dem Pflanzenreich weit verbreiteten Rohrzucker. Derselbe liefs sich indes nach dem von SCHULZE und SELIWANOFF (**88.** 183) eingeschlagenen Verfahren in den Lupinensamen nicht nachweisen, so dafs bei dem Fehlen auch anderer in Glykose überführbarer l. Kohlehydrate der oben zur Bestimmung des Galaktans angedeutete Weg anwendbar schien. Es wurden, bezogen auf die schalenfreie Samentrockensubstanz, 10,2%, 9,48% in einem Falle aber auch nur 6,36% gefunden. Vff. suchten, diese Resultate auf einem anderen Wege zu kontrollieren. Da bekannt war, wieviel Schleimsäure aus dem $\beta$-Galaktan entsteht, so kann man aus der Schleimsäuremenge, welche bei der Verarbeitung eines wss. Samenextraktes erhalten wird, den Galaktangehalt annähernd berechnen. Auf diese Weise berechnen sich für denselben niedrigere Zahlen als aus dem Glykosegehalt der mit HCl erhitzten Extrakte, die indes kaum als Beweis dafür, dafs letztere zu hoch sind, gelten können.

Ein zweites in den Lupinen vorkommendes Kohlehydrat ist das Paragalaktan (**87.** 335). Dasselbe ist unl. und konnte daher nicht isoliert werden, indes liefert dasselbe nach der Behandlung mit Säuren Galaktose und einen anderen Zucker. Man darf schliefsen, dafs die als Paragalaktan bezeichnete Substanz ein zu den Saccharokolloiden gehöriges Kohlehydrat ist, welches bei der Hydrolyse Galaktose u. eine Pentaglykose liefert. Freilich ist nicht sicher bewiesen, dafs das Paragalaktan eine einheitliche Substanz ist, und die Beobachtungen werden sich auch mit der Annahme vereinen lassen, dafs dasselbe aus zwei leicht in Zucker überführbaren Kohlehydraten besteht, von denen das eine Galaktose, das andere eine Pentaglykose liefert. Das Paragalaktan findet sich nach den mkr. Beobachtungen von CRAMER in den verdickten Wandungen der Cotyledonarzellen. Übrigens enthalten auch andere Pflanzensamen paragalaktanartige Kohlehydrate (vgl. **89.** I 290).

Da die Samen von Lupinus luteus frei von Stärkemehl sind, und da sie fette Öle nur in unbedeutender Menge enthalten, so liefs sich vermuten, dafs während der Keimung auch das $\beta$-Galaktan dem Verbrauch unterliegen würde. Dafs dem in der That so ist, wird dadurch bewiesen, dafs ein wss. Extrakt aus 6 tägigen etiolierten Lupinenkeimlingen bei der Oxydation durch Salpetersäure keine wägbaren Schleimsäuremengen mehr liefert. Auch das Paragalaktan verschwindet bei der Keimung. Für diese verbrauchten Kohlehydrate treten Glykose, Rohrzucker, Stärkemehl und Cellulose auf. Von Interesse ist es, dafs diejenige Glykose, welche bei Behandlung des Galaktans und Paragalaktans mit Säuren in relativ grofser Menge sich bildet, nämlich die Galaktose in den Lupinenkeimlingen nicht nachweisbar war. (LVSt. **36.** 391—476. 30/11. 89.) SACHSSE.

**Arnaud**, *Untersuchungen über das Carotin.* Der rote Farbstoff der Blätter oder das Carotin ist, wie Vf. gezeigt, ein Kohlenwasserstoff, $C_{36}H_{38}$, welcher das Chlorophyll konstant begleitet und deshalb eine wichtige physiologische Rolle zu spielen scheint. Vf. hat deshalb eine Reihe von Carotinbestimmungen in verschiedenen Blättern ausgeführt, wobei er sich eines früher (**87.** 669. 1080) beschriebenen Verfahrens

bediente. Die folgenden Zahlen geben an, wie viel Milligramm Carotin in 100 g der genannten Blätter enthalten sind.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Brassica oleïfera | 189,7 | Olea europaea | 75,0 |
| Viola odorata | 124,0 | Solanum tuberosum | 190,0 |
| Tilia platyphylla | 79,1 | Nicotiana tabacum | 178,8 |
| Acer pseudoplatanus | 190,0 | Datura stramonium | 177,0 |
| Acer platanoïdes | 178,8 | Spinacia inermis | 160,0 |
| Vitis vinifera | 200,0 | Beta vulgaris | 183,0 |
| Cissus quinquefolia | 145,4 | Cannabis sativa | 215,9 |
| Aesculus hippocastanum | 118,8 | Buxus sempervirens | 86,9 |
| Phaseolus vulgaris | 178,8 | Urtica dioica | 171,7 |
| Robinia pseudo-acacia | 209,0 | Juglans regia | 118,8 |
| Pisum sativum | 177,0 | Taxus baccata | 59,5 |
| Persica vulgaris | 114,0 | Gigko biloba | 167,6 |
| Ribes rubrum | 105,0 | Triticum vulgare | 167,6 |
| Hedera helix | 50,9 | Lolium perenne | 106,3 |
| Vinca major | 130,0 | Pteris aquilina | 116,8 |

Die Menge des Carotins schwankt nicht nur innerhalb gewisser Grenzen je nach der Spezies, sondern auch bei ein und derselben Spezies je nach dem Alter der Blätter. Vf. hat diese Änderung bei Urtica dioica und Aesculus hippocastanum verfolgt. Hiernach findet man die gröfste Menge von Carotin in den Blättern zur Zeit der Blüte, dann vermindert sich dieselbe regelmäfsig bis zu dem Blattfalle, ohne indessen vollständig zu verschwinden.

Gleichfalls nicht ohne Interesse war es, den Einfluſs des Lichtes auf das Carotin zu untersuchen. Wie das Chlorophyll zeigt auch das Carotin die Neigung, im Dunklen zu verschwinden. Normale Bohnenblätter: 178,8 mg, etiolierte 34,0 mg. (Cr. **109**. 911—14. [9/12.* 89.].) SACHSSE.

**H. Immendorff**, *Das Carotin im Pflanzenkörper und einiges über den grünen Farbstoff des Chlorophyllkornes.* Das Carotin ist ein krystallinischer Farbstoff, welcher in der Wurzel der Mohrrüben, aber nur der kultivierten, vorkommt und derselben die bekannte Farbe verleiht. Die genaueste Unters. des Carotins verdankt man ARNAUD, nach welchem dasselbe ein Kohlenwasserstoff, $C_{26}H_{38}$, ist (s. vorst. Ref.), weshalb bereits ARNAUD (**86**. 553) statt des üblichen den Namen *Caroten* vorgeschlagen hat. Vf. führt die Eigenschaften des Carotins an, welche gröfstenteils von HUSEMANN und ARNAUD angegeben wurden. Übrigens nimmt Vf. die ARNAUD'sche Formel für das Carotin an, obwohl seine eigenen Analysen besser auf eine von ZEISE gegebene Formel stimmen. Weitere Angaben des Vf's. beziehen sich auf die Verbreitung des Carotins, wozu Roggen- und Gerstenblätter von üppig vegetierenden Pflanzen dienten. 500 g der Blätter wurden mit verd. Natronlauge gekocht, das braune, gefärbte Extrakt abgegossen und die Blätter nach dem Auswaschen mit W. durch Pressen möglichst von diesem befreit. Die so vorbereiteten Blätter werden in Glaskolben mit 95—98%igem A. übergossen und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Setzt man nach 24 Stunden einen so beschickten Kolben nach leichtem Schütteln dem Sonnenlichte aus, so sieht man unzählige, metallisch glänzende Flitterchen in der Fl. umherschwimmen, welche sich u. Mk. als Carotinkrystalle erweisen. Nach dem Abfiltrieren der Krystalle wurde das grüne Filtrat mit einer geringen Menge Natronhydrat versetzt und der A. bis auf einen geringen Rest abgedampft. Der grüne Rückstand wird mit PAe. oder besser mit Ä., dem ein geringer Zusatz von A. gegeben ist, ausgeschüttelt, bis kein Farbstoff mehr aufgenommen wird. Die erwähnten abfiltrierten Krystalle bestehen nur aus Carotin und enthalten keinen zweiten Farbstoff, anders liegt indes die Sache mit dem ausgeschüttelten Farbstoff. In einigen Fällen gelang es dem Vf., auch diesen vollständig zur Krystallisation zu

bringen, in den meisten Fällen gelang dies nicht, offenbar weil das Natron bei dem Abdestillieren des A. den Farbstoff unkrystallinisch gemacht hatte, eine Beobachtung, die bereits HUSEMANN gemacht hat. Indes spricht kein Umstand dafür, daſs in den Ätherausschüttelungen auſser dem allerdings bereits veränderten Carotin ein zweiter Farbstoff vorhanden ist. Es geht aus diesen Unterss. zur Genüge hervor, daſs der gelbe Bestandteil des Chlorophyllkorns eben das Carotin ist, und daſs neben dem Carotin bei normalem Zustande der Blätter kein zweiter gelber Farbstoff auftritt. Da dieser Körper auſserdem leicht verändert wird, so ist es erklärlich, daſs solche Umwandlungsprodd. als verschiedene gelbe Farbstoffe angesprochen wurden.

Um zu entscheiden, ob der gelbe Farbstoff etiolierter Blätter identisch ist mit dem gelben Farbstoff grüner Blätter, wurden etiolierte Gerstenblätter angewandt. Dieselben waren citronengelb und zeigten nur in einigen Fällen eine Farbe, die mehr nach Orange hinüberging, ohne daſs Vf. die Ursache dieser Verschiedenheit entdecken konnte. Carotinkrystalle zu erhalten, gelang nur bei den Blättern, welche mehr orangegelb gefärbt erschienen, indes unterliegt es keinem Zweifel, daſs auch in den Fällen, in denen keine Krystalle erhalten werden konnten, wenn auch nicht Carotin, so doch ein diesem sehr nahestehender Körper vorlag. Durch schwache Belichtung der Pflanzen, bei welcher deren Blätter hellgrün wurden, zeigte sich eine schwache Zunahme des Carotins. Das Carotin ist auch die Ursache der herbstlichen Gelbfärbung der Blätter, kommt in gelben Blüten vor, wie Vf. bei Ranunculusarten und Leontodon fand, und tritt auch in Früchten auf. (LJa. **18**. 507—20.) SACHSSE.

**L. Macchiati**, *Die Farbstoffe der Zapfen von Abies excelsa.* Aus den vollständig reifen Zapfen zieht A. einen gelben Farbstoff aus, welcher auſser einer starken, das brechbarste Ende des Spektrums bis F fast ganz hinwegnehmenden Absorption noch ein Band zwischen C und E, das Orange und einen Teil des Gelb unterbrechend, zeigt. Beim Eindampfen des A. fällt zunächst ein weiſses Wachs aus, behandelt man die zur Trockne eingedampfte M. successive mit A., Ä. u. Chlf., so gehen viel Harze in Lsg. über. Der in diesen Mitteln unl. Rest l. sich vollständig in W., indem er dasselbe prächtig gelbrot färbt. Aus dieser Lsg. wurden schöne trikline Krystallaggregate erhalten, die nunmehr in A. unl. sind. Dieselben Zapfen, aus denen die angeführten Stoffe vollständig ausgezogen waren, wurden mit sd. W. behandelt, welches sich goldgelb färbte. Dieser Farbstoff war unkrystallinisch, aber nicht von harzartiger Natur. Die oben erwähnte krystallinische Substanz war N-frei. (NRd. **4**. 608. 23/11. 89.) SACHSSE.

**Busch**, *Untersuchungen über die Frage, ob das Licht zu den unmittelbaren Lebensbedingungen der Pflanze oder einzelner Pflanzenorgane gehört.* Die Verss. des Vf.'s, verschiedene grüne vegetative Pflanzenteile bei konstanter Verdunkelung zu beobachten, führten sehr bald zu der Überzeugung, daſs die Zerstörung des Chlorophylls keine primäre Dunkelheitswirkung ist, sondern daſs das Chlorophyll als solches im Dunkeln unverändert lange sich erhalten kann, vorausgesetzt, daſs dabei die Zelle selbst am Leben bleibt, daſs dagegen, wenn das Chlorophyll im Dunkeln zerstört wird, dies nur eine sekundäre Erscheinung ist, die in Begleitung des durch Lichtmangel bedingten Absterbens der Zellen eintritt, als Symptom der Entleerung, die hier dem Tode vorangeht, analog wie die Zerstörung des Chlorophylls bei der herbstlichen Entleerung der Blätter. Die eigentlichen grünen Assimilationsorgane gehen bei konstanter Verdunkelung unter vorheriger Entleerung sämtlicher Zellen in kürzerer oder längerer Zeit zu Grunde. Die Entleerung tritt in allen Zellen ganz regelmäſsig ein. Die Chlorophyllkörner treten allmählich von der Epidermiswand zurück und ziehen sich nach dem Grunde der Zellen, wo sie schlieſslich nicht mehr differenziert, zu zwei, drei, auch vier Klumpen zusammengeballt liegen. Mit den organischen Substanzen wandern auch gleichzeitig die wertvollsten Mineralbestandteile der Blätter,

besonders das Kali u. jedenfalls auch die Phosphorsäure während der Verdunkelung in die nicht verdunkelten Pflanzenteile aus.

Das so wertvolle Chlorophyll wird durch die Verdunkelung nicht ohne weiteres zerstört u. chemisch zers., sondern unter chemischer Umwandlung in die belichteten Teile übergeführt. Diese Überführung ist nicht immer von gleichmäfsiger Dauer, sondern richtet sich nach der Widerstandsfähigkeit der Zellen gegen Verdunkelung. Sind diese nur kurz am Leben, so wandert die Chlorophyllsubstanz sehr bald aus, wenn sie aber lange im Dunkeln weiter existieren, bleibt auch das Chlorophyll längere Zeit in ihnen erhalten. Werden assimilierende grüne Blätter partiell verdunkelt, so zeigen sich ganz ähnliche Erscheinungen wie bei den total verdunkelten Blättern. Aber gerade hierdurch läfst sich beweisen, dafs das Verschwinden des Chlorophylls keine direkte Dunkelheitswirkung ist, sondern mit dem jeweiligen Absterben der Zellen zusammenhängt; Blattrippen erhalten sich unter Grünbleiben ihres benachbarten Gewebes unbegrenzte Zeit im Dunkeln am Leben, wenn sie zu Blattstrecken führen, welche am Lichte befindlich weiter leben. Sind aber die Funktionen der Blattrippen als Leitbahnen infolge des Todes desjenigen Blattstückes, welches sie zu versorgen haben, erloschen, dann sterben sie unter Entleerung sehr bald ab. Es zeigt sich darin sehr deutlich, dafs nicht die Verdunkelung an und für sich die Zellen des Blattes tötet, sondern dafs ihr Tod erst eine Folge der Funktionslosigkeit ist. Auch Früchte und Samen bilden sich bei konstanter Verdunkelung ganz aus, sobald eine genügende Anzahl assimilierender Blätter vorhanden ist. Anhangsweise teilt Vf. endlich noch eine Reihe von Chlorophyllbestimmungen in Blättern mit. (Bot. 7. Generalvers. 25—30. 28/11. 89.) SACHSSE.

**Josef Boehm**, *Ursache des Saftsteigens.* Die Ansichten der Physiologen gehen sowohl über die Wege, in welchen transpirierenden Blättern W. zugeführt wird, als über die Kraft, durch welche letzteres gehoben wird, weit auseinander. Wenn auch derzeit die sog. Imbibitionstheorie als irrig erkannt ist, so steht doch der allgemeinen Zustimmung zu der Ansicht des Vf.'s, dafs das Saftsteigen vorzüglich in den Gefäfsen erfolgt, die Behauptung entgegen, dafs die Nadelhölzer gefäfslos seien, was indes sicher nicht der Fall ist. Weit schwieriger zu beantworten ist die zweite Frage, durch welche Kräfte das W. von den Wurzeln aufgenommen und in die bisweilen über 100 m entfernten transpirierenden Blätter gehoben wird. Diese Kräfte können offenbar nur sein: 1. Endosmotischer Druck, 2. Luftdruckdifferenzen oder Kapillarität. Bezüglich des ersten Punktes gelangt Vf. zu dem Schlusse, dafs endosmotische Saugung weder bei der Wasseraufnahme durch die Wurzeln, noch bei der Saftleitung im Stamme und in den transpirierenden Blättern beteiligt ist. Die Wasseraufsaugung durch die Wurzeln und das Saftsteigen werden durch Kapillarität, die Wasserversorgung des Blattparenchyms wird durch den Luftdruck bewirkt. Vf. meint, durch diese Sätze die Frage nach der Ursache der Wasserbewegung in transpirierenden Pflanzen endgiltig beantwortet zu haben. (Bot. 7. Generalvers. 46—56. 28/11. 89.) SACHSSE.

**R. Reiss**, *Über die Natur der Reservecellulose und über ihre Auflösung bei der Keimung der Samen.* Vf. hat seine Unterss. über die Reservecellulose u. die daraus hervorgehende *Seminose* (vgl. **89**. I. 541) fortgesetzt. Der als Reservecellulose bezeichnete Stoff (Verdickungsschichten der Zellwand bei verschiedenen Samen) unterscheidet sich durch seine Spaltungsprodd. und die geringe Widerstandsfähigkeit gegen das SCHULZE'sche Gemisch von der gewöhnlichen Cellulose, so dafs er vielleicht überhaupt nicht mehr als Cellulose bezeichnet werden kann. In jungen Keimpflanzen ist die Seminose liefernde Reservecellulose nicht mehr vorhanden. Auch das als Zwischenprod. zwischen der Reservecellulose u. Seminose auftretende, etwa dem Dextrin entsprechende Prod., als *Seminin* bezeichnet, unterscheidet sich wesentlich vom ersteren dadurch, dafs es links dreht. Übrigens tritt das Seminin nicht nur bei der hydroly-

tischen Spaltung der Reservecellulose auf, sondern findet sich auch vorgebildet im Pflanzenreiche. So ist es in den Endospermzellen von Phytelephas makrocarpa und wahrscheinlich auch in denen von Phoenix dactylifera enthalten, welchen es mit W. entzogen werden kann. Mit anderen bereits bekannten ähnlichen Kohlehydraten (Sinistrin, Triticin etc.) scheint das Seminin nicht identisch zu sein. Vf. hat ferner den Auflösungsmodus der in der Zellwand gespeicherten Reservestoffe untersucht. Diese Auflösung kann in sechsfacher Weise vor sich gehen: 1. durch allmähliches Abschmelzen von innen nach aufsen (Phoenix, Chamaerops), 2. durch intralamellare Lsg. (Asparagus), wobei allmähliche Lsg. der ganzen M. bis auf die Mittellamelle und diejenige Lamelle stattfindet, welche die Membran gegen das Plasma abgrenzt. 3. Durch intralamellare Verflüssigung (Foeniculum). Die Auflösung findet hier bis auf die unter 2. genannten Membranen auf einmal statt. 4. Durch Korrosion (Tropaeolum, Impatiens). Man sieht vom Lumen her zahlreiche Korrosionskanäle in die Zellwand vordringen. Ein sichtbares Aufquellen, Schleimigwerden, Verflüssigen etc. findet nirgends statt. 5. Durch Korrosion mit Abschmelzen (Iris). Hier zerfällt die Verdickungsmasse in Schichten. Jede einzelne Schicht wird durch Korrosion gelöst. Dann bleibt aber gleichsam eine Grundmasse vorhanden, welche durch Abschmelzen verschwindet. Mit der nächsten Schicht wiederholt sich derselbe Vorgang, mit Korrosion beginnend. 6. Durch intralamellare Lsg. mit Korrosion (Allium, Cyclamen). Die Auflösung geschieht hier zunächst intralamellar, indem ein unl. Zellwandgerüst übrig bleibt. Innerhalb dieses Gerüstes wird der Zellstoff durch Korrosion gelöst. (Bot. **7**. 322—29. 28/11. 89.) SACHSSE.

**B. Frank**, *Über die Pilzsymbiose der Leguminosen.* Seit Vf. vor zehn Jahren nachgewiesen, dafs die Wurzelknöllchen der Leguminosen in einem vorher sterilisierten Boden nicht zur Entwickelung kommen, mufste es für sehr wahrscheinlich gelten, dafs wenigstens die Entstehung dieser Knöllchen auf einer Infektion durch Mikroorganismen beruhe, mochte man über den Inhalt der Knöllchen denken, wie man wolle. Letzterer wurde, im Gegensatz zu anderen Forschern, namentlich nach den Unterss. von BRUNCHORST, TSCHIRCH und dem Vf. selbst für eine Bildung der Pflanze erklärt, eine Auffassung, die auch durch die neuesten Unterss. des Vf.'s bestätigt wird. In der jüngsten Zeit sind die Wurzelknöllchen der Leguminosen wieder von mehreren Beobachtern untersucht worden. Es hat sich dabei immer wieder darum gehandelt, die Natur derjenigen beiden Bildungen aufzuklären, über welche bisher die Kontroverse, ob Pilz oder Zellplasma, schwebte, nämlich 1. die in den inneren Parenchymzellen der Knöllchen enthaltenen Bakteroiden, und 2. die pilzfadenartigen Bildungen, die in den nämlichen Zellen allerdings nur bei gewissen Spezies vorkommen, bei anderen Papilionaceen regelmäfsig fehlen.

Das pilzfadenartige Gebilde ist zunächst keine zufällige Erscheinung, sondern steht mit der Infektion in nächster Beziehung. Man findet den Faden ausnahmslos in jeder jüngsten Knöllchenanlage der Erbse, er ist früher zu finden, als das Knöllchen in die Erscheinung tritt. Vf. bezeichnet daher diesen Faden als Infektionsfaden, hält denselben aber nicht für einen Pilz, sondern für eine Bildung des Plasmas der Nährpflanze, bestimmt zum Einfangen und Herleiten der symbiotischen Micrococcus oder Bakterienschwärmer nach den Orten ihrer Bestimmung. Wenn somit, nach der Ansicht des Vf.'s, gewisse Leguminosen selbst das Organ, den Infektionsfaden ausbilden, durch welchen sie das Einwandern des infizierenden Organismus begünstigen, so gebrauchen andere Leguminosen, bei denen jener Faden fehlt, zu gleichem Zwecke andere Mittel. Hier, z. B. bei Lupinus und Phaseolus, empfangen die unmittelbar unter der Epidermis liegenden Rindenzellen oder auch die Epidermiszellen selbst den Eindringling. Bei der Bohne wachsen bisweilen die Epidermiszellen an der Stelle, wo das Knöllchen angelegt werden soll, pallisadenförmig nach aufsen, gleichsam um den Infektionsstoff nach den unter ihnen liegenden Rindenzellen zu

leiten. Bei der Lupine schieben oft die subepidermalen Rindenzellen, indem sie papillenförmig auswachsen, die Epidermiszellen zur Seite und holen sich gleichsam den Einwanderer. Ob dieser letztere zu den Myxomyceten oder Spaltpilzen zu stellen sei, ist vorderhand noch fraglich, und Vf. nennt den infizierenden Organismus daher einfach Rhizobium leguminosarum.

Auch die sog. Bakteroiden sind ebensowenig wie der Infektionsfaden rein pilzlicher Natur. Sie sind Eiweifsgebilde der Leguminose, die von ihr erzeugt u. wieder aufgelöst werden, in denen aber ein micrococcusartiges Mikrob eingeschlossen ist. Auch die häufige zwei- und dreiarmige Gestalt, die an Schwärmern und Spaltpilzen nicht bekannt ist, spricht gegen die Organismennatur der Bakteroiden. Für diese Auffassung spricht auch der Kulturversuch. Die Behauptung Beyerink's, dafs man aus jungen Bakteroiden andere dergleichen künstlich ziehen kann, beruht auf einem durch Anwendung einer zu rohen Kulturmethode veranlafsten Irrtume. Wohl aber gelingt es, aus den Bakteroiden Schwärmer hervorgehen zu sehen, die sich nach Gröfse und Aussehen leicht von dem daneben noch vorhandenen unbeweglichen Bakteroid unterscheiden lassen.

Dafs das Knöllchenmikrob auf die Leguminose eine gewisse Rückwirkung ausüben mufs, kann nicht zweifelhaft sein, nur leugnet Vf., dafs dieselbe auf Zufuhr von Stickstoff beruhe. Zwischen den infizierten und nicht infizierten Leguminosen lassen sich folgende Unterschiede bemerken. Leguminosen, welche durch das Knöllchenmikrob infiziert sind, bilden Wurzelknöllchen u. in diesen Bakteroiden. Letztere kommen aber in solchen Pflanzen nicht nur in den Wurzelknöllchen vor, sondern auch in gewöhnlichen Wurzelzellen und auch in oberirdischen Organen. Wir müssen daraus schliefsen, dafs durch die Einwanderung des Knöllchenmikrobs das gesamte Plasma der Leguminosenpflanze infiziert ist und eine neue veränderte Beschaffenheit angenommen hat. Bei Phaseolus vulgaris fand Vf. sogar in den Zellen der Cotyledonen des jungen, noch in der Bildung begriffenen Embryos deutlich Bakteroiden. Hier wäre also schon der Embryo durch die Mutterpflanze infiziert.

Durch diese Infektion des Plasmas, durch welche dasselbe zur Bildung von Bakteroiden veranlafst wird, wird dasselbe auch zu anderen Thätigkeiten gekräftigt. In dieser Beziehung zeigt sich aber ein sehr verschiedenes Verhalten bei den einzelnen Leguminosenspezies. Bei Phaseolus vulgaris läfst sich überhaupt keine Rückwirkung nachweisen. Das Knöllchenmikrob ist hier ein Parasit, welcher von der Nährpflanze ernährt wird, aber dieser keine Dienste leistet. Den Gegensatz hierzu bilden Lupinus luteus und Pisum sativum. Um hier die Verhältnisse kennen zu lernen, mufs man ausgehen von Kulturen in humuslosem u. humushaltigem Boden. In humuslosem Boden, mag derselbe Nitrate enthalten oder nicht, entwickeln sich beide Pflanzen nur kümmerlich. Wenn aber ein ganz kleines Quantum frischen Ackerbodens unter diesen Boden gemischt wird, so entwickeln sich die Pflanzen geradzu üppig. Die Unterschiede zwischen den infizierten oder nicht infizierten Pflanzen setzen sich aus einer grofsen Anzahl von Merkmalen zusammen. Bei ersteren wird das Wachstum gröfser, die Chlorophyllbildung wird befördert, die $CO_2$-Assimilation und auch die N-Assimilation wird energischer, namentlich diejenige des freien N. Es findet ferner eine Ansammlung von Eiweifs in den Wurzelknöllchen in Form von Bakteroiden und Wiederverbrauch desselben zur Zeit der Fruchtbildung statt. Woraus dieses Eiweifs entsteht, ist noch völlig unbeantwortet. Mit der Bildung desselben steht im Zusammenhange das Auftreten von Stärkemehl in den Bakteroidenzellen und in der Peripherie des Bakteroidengewebes. Dafs auch der N aus der Luft stammen mufs, ergiebt sich aus N-freien Kulturen, nur wird derselbe nicht von den unterirdischen Organen assimiliert, sondern von den Blättern, die viel Asparagin enthalten, welches zur Auswanderung bestimmt erscheint. In humushaltigem Boden ist das Verhalten der Lupine und Erbse ein wesentlich anderes. Wenn man hier die

Infektion durch Sterilisieren vereitelt, so erscheinen die nun ohne Knöllchen sich entwickelnden Pflanzen keineswegs geschwächt. Im Gegenteil, sie wachsen noch üppiger, als die in dem gleichen unsterilisierten Humusboden wurzelnden, also infizierten Pflanzen. Letzteres rührt von einer durch Sterilisierung bewirkten Aufschliefsung des zur Nahrung für die Pflanze dienenden Humus her. Aber in beiderlei Humuskulturen, sowohl in den sterilisierten wie in den unsterilisierten, sind sämtliche Lebensprozesse normal. Daraus geht hervor, dafs der Lupine und der Erbse die Kräfte, welche sie durch Ernährung mit Humus erhalten, auch durch den Knöllchenpilz verliehen werden; wo Humus genügend vorhanden ist, haben die Knöllchenpilze für die Pflanze keinen Nutzen und sind völlig entbehrlich; wo aber Humus fehlt, ersetzen sie ihn in seiner Wirkung. (Bot. **7**. 332—46. 28/11. 89; Berlin, Pflanzenphysiol. Institut der landw. Hochschule.) SACHSSE.

**Louis Mangin**, *Einfluſs organischer Säuren auf den normalen Gasaustausch der Pflanzen.* Nach den Unterss. DE SAUSSURE's entwickeln die Cacteen am Lichte Sauerstoff, ohne Kohlensäure zu absorbieren. Nach den weiteren Unterss. von MAYER und DE VRIES enthalten die Cacteen und die Crassulaceen organische Säuren, deren Menge am Tage geringer wird und in der Nacht wächst. Hiernach wird es wahrscheinlich, dafs diese organischen Säuren durch den Einfluſs des Lichtes u. Chlorophylls zers. werden. Vf. will nun folgende Fragen entscheiden: Welche Säuren lassen sich zers., sind die Sonnenstrahlen zu dieser Zers. notwendig, oder zers. dieselben nur die $CO_2$, welche aus der Spaltung der Säuren hervorgegangen, ohne auf den Mechanismus der Zers. selbst Einfluſs zu haben? Zu diesem Zwecke verglich Vf. den Gaswechsel von Blättern gleichen Alters u. möglichst gleicher Beschaffenheit, welche mit titrierten Lgg. von Säuren injiziert waren. Es wurden angewandt Blätter des Pfaffenhütchens, Oleanders u. von Syringen, welche nur zu vernachlässigende Säuremengen enthalten. Von den angewandten Säuren gaben Äpfelsäure, Zitronensäure und Weinsäure immer O-Entwickelung, sobald die Strahlung hinreichend stark war. Dagegen blieb dieselbe aus, sobald die Blätter mit Essigsäure, Ameisensäure, Oxalsäure oder Bernsteinsäure injiziert waren. Dieses negative Resultat wird vielleicht durch den Umstand bedingt, dafs diese Säuren das Protoplasma töten, wenn man sie in Mengen anwendet, die zur Erreichung deutlich wahrnehmbarer Resultate nötig sind. In der That zeigten alle Blätter durch diese Säuren, aufser durch Bernsteinsäure, Zeichen beginnender Veränderung. Die Menge des abgegebenen O schwankt mit der Natur der Säure. Die Äpfelsäure gab bei allen Verss. mehr als die Citronensäure, und diese mehr als die Weinsäure. In allen Fällen ist aber die Menge des aus den organischen Säuren in den Geweben fixierten Kohlenstoffs viel geringer als die, welche die Pflanze direkt aus der $CO_2$ fixieren kann. Auch die Konzentration verändert das Volum des O. Die Entwickelung desselben wird bei der Äpfelsäure schon bei 1%iger Lsg. wahrnehmbar, wächst bis zu einem Maximum bei 3—4%iger Lsg. und wird von da mit steigender Konzentration wieder geringer.

Weitere Verss. sollten entscheiden, ob auch die Atmungserscheinungen in der Dunkelheit durch die organischen Säuren modifiziert werden. Die mit Äpfelsäure injizierten Blätter geben viel mehr $CO_2$ ab, als sie O aufnehmen, u. das Verhältnis $CO_2 : O$ ist für dieselben stets gröfser als die Einheit, während in normalen Blättern dieses Verhältnis eher kleiner als die Einheit ist. Citronensäure und Weinsäure verhalten sich gleich. Ob dieser doppelte Verlust, welchen solche Blätter an Kohlenstoff u. innerem Sauerstoff erleiden, nur auf Kosten der Säuren geht, oder ob die Gewebe dazu beitragen, müssen weitere Verss. entscheiden, obwohl letzteres nach vorläufigen Verss. wahrscheinlicher ist. (Cr. **109**. 716—19. [4/11.* 89.].) SACHSSE.

**E. Hamilton Acton**, *Assimilation des Kohlenstoffs durch grüne Pflanzen aus gewissen organischen Verbindungen.* Durch die Unterss. von BÖHM u. a. ist festgestellt worden, dafs grüne Blätter aus gewissen C-Verbb. (Zucker etc.) Stärke bilden

können, aus anderen (z. B. Raffinose) nicht. Ähnliche Verss., nur in etwas anderer Weise, hat auch Vf. ausgeführt. Junge Pflanzen und Schöfslinge wurden in eine Nährstofflsg. gebracht u. zunächst in $CO_2$ freier Luft entstärkt. Dann wurden sie in eine andere Nährstofflsg. gesetzt, welche aufser Mineralstoffen noch eine C-Verb. enthielt. Als letztere dienten: Acroleïn, Acroleïnammoniak, Acroleïn mit Natriumsulfit, Allylalkohol, Glykose, essigsaures Aldehyd, Aldehyd, Ammoniak, Glycerin, Lävulinsäure u. a. Als Versuchspflanzen dienten: Schöfslinge (abgeschnittene Äste) oder Keimpflanzen von Acer pseudoplatanus, Ranunculus acris, Tilia europaea, Alisma Plantago, Phaseolus multiflorus u. vulgaris, Cheiranthus cheiri, Scrophularia aquatica, Quercus robur, Euphorbia helioscopia, Campanula glomerata, Epilobium hirsutum, Anacharis alsinastrum, Sparganium natans, Chara vulgaris, Callitriche aquatica, Fontinalis antipyretica. Stärke wird gebildet, wenn die Verb. den Schöfslingen direkt oder durch die Wurzel zugeführt wird, bei Anwendung von Glykose, Saccharose, Glycerin und Inulin. Der gleiche Erfolg wird erzielt, wenn die Verb. direkt den Blättern zugeführt wird, aber nicht, wenn die Zufuhr durch die Wurzeln erfolgt, bei Anwendung löslicher Stärke. Endlich wurde Stärke gebildet, wenn ein Auszug von natürlichem Humus den Wurzeln zugeführt wurde, aber nicht, wenn er direkt auf die Blätter einwirkte. Keine Stärkebildung erfolgte bei Anwendung der oben genannten anderen Stoffe, sowie von Dextrin, Glykogen u. künstlichen Humusstoffen. (Proceedings of the Roy. Society **46**. 118; NRd. **4**. 594—95. 16/11. 89.) Sachsse.

**J. Latschenberger**, *Über Freund's Theorie der Blutgerinnung.* Nach Al. Schmidt wirken bei diesem Vorgange vier Faktoren mit: Fibrinogen, fibrinoplastische Substanz, Ferment und Neutralsalze. Fibrinogen und Salze sind im Plasma vorhanden, fibrinoplastische Substanz u. Fermente werden von den zerfallenden körperlichen Elementen des Blutes geliefert. Hammarsten hat gezeigt (**88**. 1370), dafs die fibrinoplastische Substanz nicht notwendig sei. Woolridge (**88**. 585) ist neuerdings zu der Ansicht gelangt, dafs die körperlichen Elemente des Blutes nicht die Hauptrolle spielen. Vf. hat nun, um diese Ansicht zu prüfen, Verss. angestellt, die darin bestanden, im Pferdeblut in der Kälte Serum und Blutkörperchenbrei zu trennen. Läfst man das Blut ungetrennt stehen, so bildet sich unter diesen Umständen ein festes Koagulum, welches sich von den Blutkörperchen abheben läfst. Dieser Blutkörperchenbrei bleibt dann flüssig. Waren Serum und Blutkörperchen vor dem Eintritt der Gerinnung getrennt worden, so trat in ersterem eine geringfügige flockige Ausscheidung ein, von der abfiltriert wurde; die Blutkörperchen wurden durch Schlagen defibriniert. Beide Bestandteile gerannen dann nicht mehr freiwillig, wohl aber, wenn gemischt, oder wenn dem Plasma frisches defibriniertes Blut zugesetzt wurde. In einem Falle blieb das von den Blutkörperchen getrennte Plasma drei Wochen lang flüssig und gerann dann nicht von selbst, sondern nur nach Zusatz von Blutkörperchen, verhielt sich also wie ein seröses Exsudat. Da man nun nicht annehmen kann, dafs von den beiden Fibrinogenen, welche nach Woolridge Gerinnung bewirken, das eine ausschliefslich in dem Plasmarest zwischen den Blutkörperchen, das andere in dem darüber stehenden Serum sich befunden habe, so geht daraus hervor, dafs den körperlichen Elementen des Blutes bei der Gerinnung eine wesentliche Rolle zukommt.

Freund hat nun neuerdings (**89**. I. 545) die Theorie aufgestellt, dafs das Unlöslichwerden der phosphorsauren Erdalkalien die alleinige Ursache der Gerinnung bei den serösen Fll. bilde. Vf. hat das Serum aus pleuritischen Exsudaten zur Prüfung dieser Theorie benutzt, indem er zu denselben geringe Mengen von Dinatriumphosphatlsg. oder diese und Chlorcalciumlsg setzte. Andererseits wurden Proben derselben Fl. mit defibriniertem Blute versetzt. Ausnahmslos trat die Gerinnung nur in diesen letzteren ein. Die Exsudatflüssigkeiten reagierten ursprünglich alkal. Auf Zusatz von Essigsäure oder Durchleiten von $CO_2$ trat Gerinnung ein, so dafs also

nicht der $CO_2$-Gehalt, sondern die Alkaleszenz von Exsudaten an ihrer schweren Gerinnbarkeit schuld ist. Defibriniertes Blut bewirkte in der Exsudatlsg. ausnahmslos Gerinnung, Serum jedoch nur, wenn die Alkaleszenz abgestumpft worden war. Die Wirkung des Serums wurde auch nicht verstärkt, wenn neben demselben noch die FREUND'schen Salzlsgg. dem Exsudate zugesetzt wurden. Fermentlsg. brachte die Exsudate, deren Alkaleszenz abgestumpft war, zur Gerinnung, nicht aber die Salzlsgg. allein; die Menge des ausgeschiedenen Fibrins wurde durch Zusatz der Salzlsgg. nebst dem Fermente nicht beeinflufst. Wurde zu einer Fibrinogenlsg. einerseits Fibrinferment allein, andererseits dieses und Phosphat- und Kalklsg. zugesetzt, so war im letzteren Falle die Gerinnung ausgiebiger. Doch äufsert $CaCl_2$ noch HAMMARSTEN diese Wirkung allein. War dasselbe Exsudat 16 Stunden gestanden, so trat weder auf Zusatz von Kalk, noch auf den von Phosphat, noch auf Zusatz beider Gerinnung ein, wohl aber auf Zusatz von defibriniertem Blute. Vf. zieht hieraus den Schlufs, dafs in wss. Lsgg. Fibrinferment nicht haltbar sei. Defibriniertes Blut büfst durch Stehen in einer Temperatur nahe an 0° an gerinnender Kraft ein, langes Stehen in der Kälte verwandelt Pferdeblutserum, wie eingangs erwähnt, in eine Fl., die spontan nicht mehr gerinnt. Bei Verss. mit der Fibrinogen- und Fibrinfermentlösung steigerte ein Zusatz von $CaCl_2$- u. Phosphatlsg. die Ausscheidung von Fibrin, eben so sehr $CaCl_2$ für sich allein, während Phosphat allein eher hemmend wirkte. Hieraus geht hervor, dafs nicht die Ausscheidung des Phosphats, sondern der Zusatz von Kalk die Gerinnung befördert hat.

Es ist somit die Ausscheidung von unl. phosphorsaurem Kalk zwar eine Begleiterscheinung der Gerinnung, aber nicht die Ursache derselben. Dagegen ist es wahrscheinlich, dafs ohne Erdalkalien keine Gerinnung eintritt. Zu derselben gehören: Fibrinogen, Fibrinferment und eine gewisse Menge von Salzen. (Wien. med. Jahrb. 1889. 479; CPh. 1889. 357—59. 26/10. 89.) SACHSSE.

**Severin Jolin**, *Zur Kenntnis der Absorptionsverhältnisse verschiedener Hämoglobine.* Nach der von BOHR angegebenen Methode und auf Anregung desselben wiederholte Vf. die Versuche, welche BOHR über das Absorptionsvermögen des Hundehämoglobins für $CO_2$ und O angestellt hat, seinerseits mit dem Hämoglobin des Meerschweinchen- und Gänseblutes, indem er die Frage aufwarf, ob die verschiedene Krystallform oder die Beziehung zu kernhaltigen Blutkörperchen auch Verschiedenheiten nach anderer Richtung hin andeuten. Die Versuche mit Meerschweinchenhämoglobin und $CO_2$ ergaben gute Übereinstimmung mit BOHR's Versuchen am Hundehämoglobin, speziell zeigte die Kurve, welche man erhält, wenn man den Druck als Abscissen und die von 1 g Hämoglobin aufgenommene $CO_2$ als Ordinaten aufträgt, denselben Typus. Beiläufig ergab sich, dafs der Blutfarbstoff durch längere Einw. von $CO_2$ dergestalt verändert wird, dafs auch sein Absorptionsvermögen für $CO_2$ fortdauernd sinkt. Die Versuche mit Meerschweinchenhämoglobin und O, welche nach dem Urteile des Vf. im allgemeinen schlecht ausgefallen, ergaben immerhin, dafs es sehr wahrscheinlich ist, dafs die O-Aufnahme des Meerschweinchenhämoglobins nach denselben Gesetzen wie die des Hundeblutfarbstoffes geschieht. Das Gänsehämoglobin zeigte eine andere Absorptionskurve für $CO_2$, sie ist flacher als bei dem Hunde- oder Meerschweinchenhämoglobin. Die von 1 g Gänsehämoglobin gebundene $CO_2$ ist geringer als bei den beiden anderen. Die Menge O ist auch hier wie dort geringer als die Menge $CO_2$, welche von der gleichen Menge Blut bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur gebunden wird. (DBR. 1889. 265—88. Kopenhagen, physiol. Inst. der Univ.; CPh. 1889. 388. 9/11. 89.) SACHSSE.

**Berthelot**, *Über tierische Wärme. — Wärmeentwickelung bei der Einwirkung des Sauerstoffs auf das Blut.* Vf. hat die Wärmeentwickelung gemessen, welche stattfindet, wenn Sauerstoff von Blut absorbiert wird. In dem einen Versuche hatten 100 Vol. Blut 20 Vol. Sauerstoff, in dem anderen 18,5 Vol. Sauerstoff absorbiert,

und die dabei entwickelte Wärme betrug, bezogen auf das Molekulargewicht des Sauerstoffes, $O_2$ = 32 g + 14,63, 14,91 im Mittel + 14,77 Cal. Diese Zahl ist beträchtlich und vergleichbar mit der Bildungswärme von Sauerstoffverbb. mit schwachen Affinitäten, z. B. des Silberoxyds, welches für 32 g O genau 14,0 Cal entwickelt. Ähnliche Bestimmungen wie für O hat Vf. auch für Kohlenoxyd angestellt. Zwei Versuche ergaben für $C_2O_2$ = 28 g absorbiert: + 18,0 und + 19,4 Cal., im Mittel + 18,7 Cal. Die Zahl ist von derselben Ordnung wie die für den Sauerstoff, aber etwas höher, wie man erwarten konnte. Die Verb. des Hämoglobins mit CO ist einerseits im luftleeren Raume dissociierbar, wie die des Sauerstoffes, aber das CO verdrängt andererseits den O in dieser Verb.

Die Zahl 14,8, welche die bei der Verb. des Sauerstoffes mit dem Blute entwickelte Wärme darstellt, ist ungefähr $^1/_7$ der Oxydationswärme des Kohlenstoffes durch dasselbe Gewicht Sauerstoff. Man kann also sagen, daſs die tierische Wärme in zwei Teile zerfällt. Ein Teil, ungefähr $^1/_7$, entwickelt sich in der Lunge selbst durch die Fixierung des Sauerstoffs, während die sechs anderen Siebentel sich im Organismus durch die eigentlichen Verbrennungserscheinungen entwickeln.

Die Zahl + 14,8 Cal. gilt genau für die Absorption von 32 g Sauerstoff durch das Blut in der Lunge für den Fall, daſs man in einer mit Feuchtigkeit gesättigten Atmosphäre atmet, welche die Temperatur des Blutes, nämlich 37°, hat. Hiervon muſs man die Wärme abziehen, welche absorbiert wird, wenn die vorher gelöste $CO_2$ gasförmig wird; diese Wärme findet Vf. für ein dem Sauerstoff gleiches Volum $CO_2$ und, indem er die Zahl nimmt, welche für reines W. beobachtet worden ist, zu 5,6 Cal., wodurch die wirklich entwickelte Wärme auf 14,8 —5,6 = 9,2 Cal. reduziert wird. In diesem Falle wird das Blut eine Temperaturerhöhung etwas geringer als $^1/_{10}°$ erleiden. Die Absorption des Sauerstoffes erhöht die Temperatur des Blutes in der Lunge, während die Entwickelung der $CO_2$ und des W. dieselbe zu erniedrigen streben. Die Temperatur der umgebenden Luft wirkt in dem einen oder anderen Sinne, je nachdem sie höher oder niedriger als die des lebenden Wesens ist. (Cr. **109**. 776—81. [25/11.* 89.]) SACHSSE.

**L. C. Wooldridge**, *Die Koagulationsfrage.* Diese Abhandlung ist die letzte des nunmehr verstorbenen Vf. und schlieſst sich an frühere Arbeiten über denselben Gegenstand (vgl. **88**. 585) an. Der Inhalt derselben ist eine Erwiderung auf eine von HALLIBURTON (**88**. 1370) veröffentlichte Arbeit und eine Kritik derselben. (Journ. of Physiology **10**. 5. 329; CPh. 1889. II. 426—28. 23/11. 89.) SACHSSE.

**John Sebelien**, *Über Peptone und ähnliche Substanzen.* Reines Milchcaseïn wurde mittels Pepsin und Salzsäure digeriert, das ausgeschiedene Nucleïn abfiltriert, sämtliche Albumosen mit Ammonsulfat ausgeschieden, das Filtrat hiervon nach vorheriger Verdünnung mit Gerbsäure gefällt, dieser Nd. in W. aufgeschlämmt und mit geringem Überschusse von Baryt zers., der Baryt zuerst mit $CO_2$, dann genau mit Schwefelsäure entfernt. Das klare, hellgelbe Filtrat hiervon verhielt sich wie eine Lsg. von reinem Pepton und wurde von NaCl in Substanz nicht gefällt, weder mit noch ohne Säurezusatz, auch nicht von Salpetersäure oder von Ferrocyanwasserstoff. Sättigung mit Ammonsulfat gab gar keinen Nd. Dagegen wurde die Lsg. von Weingeist, Phosphorwolframsäure und Gerbsäure gefällt, im letzteren Falle war aber der Nd. im Überschusse der Gerbsäurelsg. l. Bei der Unters. des Drehungsvermögens wurden für dieses Caseïnpepton in klaren Lsgg., die 1,2—2,7% enthielten, so kleine Werte gefunden, daſs man wahrscheinlich das Pepton für ganz inaktiv halten muſs. Es ist dies um so überraschender, als die ebenfalls aus Caseïn dargestellten Albumosen sehr starke Drehungen zeigen, und zwar stärker als die Albumosen aus Eieralbumin. Der durch Sättigung der neutralisierten Digestionsfl. des Caseïns mit NaCl ausgeschiedene Nd. zeigte sich als aus Protocaseose bestehend. Bei der Dialyse durch dichtes Pergamentpapier wurde jedoch stets viel von einer Substanz entfernt, welche

dieselben Rkk. als der zurückbleibende Bestandteil zeigte. Doch erhöhte sich bei der Dialyse das Drehungsvermögen für den nicht diffundierenden Anteil stets bis gegen $\alpha_D = -140°$. Aus dem Filtrate des Kochsalz-Nd. wurde mit Essigsäure ein Körper (Deuterocaseose) niedergeschlagen, wofür $\alpha_D$ zwischen —114 und —116° belegen war. Die Albumosen des Ovalbumins zeigten $\alpha_D$ zwischen —60 und —70° schwankend. (Tidsskrift for Physik og Chemi [2.] 9. 234—56; Bied. **18**. 717—18. Oktbr. 89. SACHSSE.

**L. Florain**, *Über den menschlichen Speichel und die physiologischen Eigenschaften des Rhodankaliums.* Nach einer Unters. von CHOUPPE hat der menschliche Speichel eine schädliche Wirkung auf die Vegetation der Pflanzen. Vf. hat nun seinerseits beobachtet, daſs beim Begieſsen mit einer 0,1‰ Lsg. von KCNS, welches sich normalerweise in dem Speichel findet, erwachsene Pflanzen und Keimlinge absterben. Er konnte danach KCNS in den Blättern und Stämmen nachweisen. (Die Giftigkeit der Rhodansalze für die Pflanze ist eine längst bekannte Erscheinung, wenn auch über die Gröſse der schädlichen Dose die Angaben etwas schwanken. Nach früheren Unterss. KLIEN's werden ältere Pflanzen bereits durch 0,1 g Rhodanammonium im Liter vernichtet, was mit den Angaben des Vf. über die Wirkung von KCNS übereinstimmt. Der Ref.) Vf. schlieſst nun, daſs der Speichel seine giftige Wirkung auf Pflanzen dem KCNS verdanke, das in denselben nach Begieſsen mit Speichel ebenfalls nachgewiesen werden konnte. Auf Mikroorganismen übt KCNS eine toxische Wirkung aus, so daſs es dem Speichel im Munde eine antiseptische Wirkung erteilen kann. Bei höheren Tieren, Kaninchen, Hunden und beim Menschen ist KCNS nur toxisch in verhältnismäſsig sehr hohen Gaben. (Gazette médicale de Paris. 1889. 317; CPh. 1889. 342. 26/10. 89.) SACHSSE.

**Immanuel Munk**, *Der Einfluſs des Glycerins, der flüssigen und festen Fettsäuren auf den Gaswechsel.* Vf. hat früher bereits (1878) nachgewiesen, daſs das Glycerin auf den Eiweiſsumsatz ohne jeden Einfluſs ist, während die festen Fettsäuren, die andere Fettkomponente, den Eiweiſsumsatz herabsetzen und eiweiſssparend wirken, und zwar in gleichem Maſse als die entsprechende Menge Neutralfett. Dagegen war weder vom Glycerin noch von den festen Fettsäuren die andere stoffliche Seite, der Einfluſs auf den O-Verbrauch im Körper ermittelt worden, wozu der von N. ZUNTZ angegebene Atmungsapparat sehr brauchbar und vom Vf. daher angewendet ist. Vf. verweist auf frühere Beschreibungen dieses Apparates und beschränkt sich auf Mitteilungen des Prinzips der Methode, sowie der durch langjährigen Gebrauch für zweckmäſsig befundenen Abänderungen. Das Glycerin oder die fetten Säuren wurden den als Versuchsobjekte dienenden Kaninchen in die Venen injiziert, und zwar war die Injektionsmenge so bemessen, daſs dieselbe, unter Voraussetzung der vollständigen Oxydation im Körper, mindestens zur Hälfte den Respirationsbedarf des Tieres deckte. Die Tiere waren zur Erhaltung der Muskelruhe curarisiert, und ihre Temperatur wurde durch Eintauchen in ein Bad konstant gehalten.

1. *Glycerin.* Vor der Injektion wurden im Mittel pro Kilogramm Tier und $^1/_4$ Stunde 210 mg O verbraucht, welche allein auf Glycerin übertragen 173 mg desselben vollständig zu $CO_2$ und $H_2O$ oxydieren könnten. In den Versuchen wurde daher innerhalb 5—8 je $^1/_4$stündigen Pausen im ganzen 0,8—1,8 g, also 0,08—0,17 g pro Kilogramm und $^1/_4$ Stunde eingeführt, so daſs die durchschnittlich injizierte Menge den Respirationbedarf zur Hälfte bis fast vollständig zu decken vermochte. Das Verhältnis zwischen der gebildeten $CO_2$ und dem aufgenommenen O, also der respiratorische Quotient (RQ) ist $^6/_7$ oder 0,857. ($C_3H_8O_3 + 7O = 3CO_2 + 4H_2O$). Wenn in der That das eingeführte Glycerin im Organismus vollständig oxydiert und dadurch anderweites, sonst verbrennendes Körpermaterial vor der Oxydation geschützt wird, so wird diese Vermutung dadurch eine wichtige Stütze erhalten, daſs sich nunmehr RQ, nach Maſsgabe der quantitativen Beteiligung des Glycerins an der Verbrennung im Körper, von dem in der Vorperiode beobachteten Mittelwerte aus mehr

und mehr dem nähern wird, welcher der Oxydation des Glycerins (0,857) entspricht. Auf dem Austritt des injizierten Glycerins durch den Harn wurde geachtet, ohne indes mehr als höchstens Spuren beobachten zu können. Als Beispiel folgen hier von den fünf überhaupt angestellten Versuchen die Mittelwerte von einem desselben:

| | O-Verbrauch | $CO_2$-Ausscheidung | RQ. |
|---|---|---|---|
| Vor der Injektion | 182,6 | 132,3 | 0,72 |
| Während derselben | 176,1 | 134,1 | 0,76 |
| Nach derselben | 178,6 | 126,7 | 0,71 |

Die übrigen Versuche lieferten ein mit diesem gleichsinniges Ergebnis. Was den O-Verbrauch anlangt, so bleibt derselbe während des ganzen Versuches annähernd auf gleicher Höhe; während der Injektionsdauer geht er ein wenig gegen den Anfangswert herunter, ist aber niemals höher als in der Vorperiode, zum Beweise, daſs das Glycerin den Chemismus des Stoffwechsels nicht in bemerkenswerter Weise beeinfluſst. Dagegen ändert sich RQ infolge der Einführung des Glycerins stets mehr oder weniger erheblich in dem Verhältnisse, das einer Verbrennung des Glycerins im Körper entspricht. Wäre indes das Glycerin allein verbrannt worden, und hätte es durch seine Oxydation den stofflichen Verbrauch gedeckt, so hätte RQ sich mehr dem des Glycerins nähern müssen. Nun ist, wie bemerkt, festgestellt, daſs das Glycerin den Eiweiſsumsatz ungeändert läſst. Wenn nun das Glycerin im Körper verbrennt, und dabei O-Verbrauch und $CO_2$-Ausscheidung eher noch ein wenig herabgesetzt ist, so muſs durch die Oxydation desselben der Verbrauch von Körpermaterial beschränkt werden, und diese Ersparnis kann sich beim hungernden Tiere nur auf das Körperfett erstrecken, von welchem ein Äquivalent oder isodynamer Anteil vor der Zers. geschützt wird. Die Versuche führen also zu dem eindeutigen Schlusse, daſs mäſsige Gaben von in die Blutbahn eingeführtem Glycerin im Körper verbrennen und durch ihre Oxydation einen Bruchteil vom Körperfett von der Zers. bewahren.

2. *Buttersäure.* Die Menge dieser als Natronsalz eingeführten Säure wurde so bemessen, daſs dadurch der Respirationsbedarf zu $^3/_5$ bis vollständig gedeckt werden konnte. Der RQ würde nach der Gleichung $C_4H_7NaO_2 + 5O_2 = 3CO_2 + 3H_2O + NaHCO_3$ 0,6 sein. Da nun hungernde Tiere einen RQ von 0,75—0,67 haben, so muſste, wofern das buttersaure Natron verbrannt und dadurch Körpermaterial gespart wurde, der RQ heruntergehen und sich 0,6 nähern, während der O-Verbrauch, bez. die $CO_2$-Ausscheidung nach Maſsgabe der eingeführten und oxydierten Buttersäure einfach ansteigen müſste. In keinem Versuch ist indes ein entsprechendes Ansteigen des Gaswechsels beobachtet worden, demnach muſs man schlieſsen, daſs die Buttersäure oxydiert worden ist und durch ihre Zers. den Verbrauch von sonst verbrennendem Körpermaterial, wohl in erster Linie von Körperfett, beschränkt, also fettersparend gewirkt hat. Ein ersparender Einfluſs der flüchtigen Fettsäuren auf den Eiweiſsumsatz im Körper ist bisher durch keinen Versuch bestimmt nachgewiesen, aber auch nicht widerlegt.

3. *Feste Fettsäuren.* Diese Versuche, bei welchen eine Lsg. von ölsaurem Natron injiziert wurde, miſsglückten sämtlich infolge des Eintritts von Erscheinungen, über welche Vf. bereits früher (89. II. 376) berichtet. Indes läſst sich bei früheren Stoffwechselversuchen der Einfluſs der festen Fettsäuren auf die Fettzerstörung im Körper feststellen. Vf. hat gezeigt, daſs ein groſser Hund, der sich bei einem aus 600 g Fleisch und 100 g Fett bestehenden Futter im N- und Körpergleichgewicht befindet, darin verharrt, auch wenn 21 Tage hindurch anstatt des Fettes nur die im letzteren enthaltenen festen Fettsäuren gegeben werden. Würden die Fettsäuren zwar als Sparmittel für den Eiweiſsverbrauch die gleiche Bedeutung haben wie das Fett, nicht aber für den Fettumsatz im Körper, so hätte der Hund in den 21 Tagen der Fettsäurefütterung recht erhebliche Mengen Fett vom eigenen Körper verlieren müssen,

und das Körpergewicht hätte unmöglich unverändert bleiben können. Auch in Beziehung auf die Verhütung des Fettverlustes kommt demnach den festen Fettsäuren die gleiche Bedeutung zu als der ihnen chemisch äquivalenten Fettmenge. (PAr. **46**. 303—34. 18/11. 89. Berlin, tierphysiol. Laborat. der landw. Hochschule.) SACHSSE.

**E. Anthen**, *Über die Wirkung der Leberzelle auf das Hämoglobin.* Aus frischen Kalbslebern gewonnener und durch Dekantieren mit physiologischer NaCl-Lsg. gewaschener Leberzellenbrei wurde mit einer aus Pferdeblutkrystallen hergestellter Hämoglobinlsg. von solcher Verd., dafs die beiden Blutbänder spektroskopisch eben merklich wurden, zum Teil bei Luftzutritt, zum Teil bei Luftabschlufs mehrere Tage lang stehen gelassen. Das Hämoglobin, wofern Glykogen vorhanden war, wurde durch die Thätigkeit der Leberzellen zerstört. Diese nehmen das Hämoglobin zunächst auf und zersetzen es weiterhin, während ihr eigener Pigmentgehalt selbst eine beträchtliche und eine sehr augenfällige Zunahme erfährt. Das aus dem in die Zellen aufgenommenen und umgebildeten Blutfarbstoff resultierende Zellpigment stimmte in vielen Beziehungen mit dem Gallenfarbstoff überein, gab indes nicht die GMELIN'sche Probe. Die Leberzellen bewahren also bei Ggw. von Glykogen ihre Hämoglobin, unter Erzeugung des ihnen eigentümlichen Pigments, bildende Fähigkeit noch lange, nachdem sie vom Organismus abgetrennt sind. (Diss. Dorpat. 1889; Cm. **27**. 867. 30/11. 89.) PROSKAUER.

**H. Malfatti**, *Physiologische Albuminurie.* Der Harn eines gesunden Mannes gab mit Essigsäure und Ferrocyankalium eine Fällung, ebenso mit Metaphosphorsäure, ferner bei der Kochprobe, nicht mit Salpetersäure. Aufser diesem Mifsverhältnisse der verschiedenen Eiweifsreaktionen fiel als ungewöhnlich auf, dafs nach dem Kochen und Filtrieren des Harns die Essigsäure-Ferrocyanreaktion stärker wurde, ferner, dafs dieselbe durch Zusatz von NaCl nicht aufgehoben wurde, endlich, dafs wiederholtes Filtrieren des angesäuerten Harns die Rk. zum Verschwinden brachte. Entfernte nun Vf. das Mucin, so konnte er im Filtrate mit den feinsten Proben kein Eiweifs nachweisen, während diese Proben im ursprünglichen Harn starke Rkk. ergaben. Wurde der vom Mucin befreite Harn nach Aufkochen durch einen Baumwollenpfropfen filtriert, so war auch im letzteren kein Eiweifs nachweisbar. Vf. schliefst hieraus, dafs der Urin kein Serumeiweifs enthielt, und dafs die Eiweifsreaktionen durch Mucin hervorgerufen wurden. Die Zersetzlichkeit des Mucins mit Abspaltung von Eiweifs und der Umstand, dafs das Mucin durch die Neutralsalze des Harns zum Teil in Lsg. gehalten wird, erklären obiges Verhalten genügend. Die Unters. spricht nach dem Vf. gegen die Annahme eines ständigen Vorhandenseins von Serumeiweifs in normalem Harn, er hält es für möglich, dafs in allen normalen Harnen der das Eiweifs vortäuschende Körper als Mucin anzusprechen sei. (CPh. 1889. 393. 9/11. 89.) SACHSSE.

**Krafft**, *Chemische Untersuchungen über den Einfluſs von Sauerstoffinhalationen auf die Stickstoffprodukte im Harn.* Vf. hat bei vollkommen gleicher Nahrung und Lebensweise 8 Tage lang ohne und 8 Tage lang mit Inhalationen von O Versuche an sich selbst über den Einfluſs der Inhalationen auf den Stoffwechsel angestellt. Die täglich inhalierte O-Menge betrug 35 l., und während der 8tägigen Versuchsperiode ca. 300 l. Es stellte sich heraus, dafs die Harnstoffausscheidung nicht beeinflufst wurde, die Ausscheidung von Harnsäure nimmt nicht ab, und die tägliche Gesamtstickstoffausscheidung verminderte sich während der O-Periode im Mittel um 2,358 g. Das Verhältnis der in Form von Harnstoff ausgeschiedenen Menge zur täglichen Gesamtstickstoffausscheidung, das im Normalzustande bei dem Vf. $^{86}/_{100}$ betrug, sank während der O-Inhalationen im Mittel auf $^{75}/_{100}$. (Rev. med. de la suisse Rom. **5**. 295; FM. **7**. 776—77.) PROSKAUER.

**Josef Paneth**, *Verhalten von Infusorien gegen Wasserstoffsuperoxyd.* C. WURSTER hat in neuerer Zeit die Ansicht vertreten (**87**. 341), dafs die oxydativen Vorgänge im

Tierkörper mit Hilfe von aktivem Sauerstoff vor sich gehen, und daſs dieser wenigstens zeitweise in Form von Wasserstoffsuperoxyd auftrete. Auch anderweite Vorgänge, z. B. die Bildung von Farbstoffen u. die Reduktion ammoniakalischer Silbernitratlsg. in Pflanzen waren von WURSTER auf $H_2O_2$ bezogen worden. Die Erwägung nun, daſs im lebenden Organismus Vorgänge oft in ganz anderer Weise zu Wege gebracht werden, als dieselben Vorgänge im künstlichen Vers., und daſs man daher, wie dies WURSTER gethan, aus der Gleichheit der Wirkung nicht ohne weiteres auf die Gleichheit der bewirkenden Ursache schlieſsen dürfe, lieſsen es wünschenswert erscheinen, das Verhalten lebender Zellen gegen $H_2O_2$ genauer zu untersuchen. Das Material, welches Vf. hierzu anwandte, waren verschiedene Infusorien, die in einer Heuabkochung vortrefflich gediehen, welche mit stagnierendem W. und Schlamm infiziert worden war. Die Lsg. enthielt auſser zahlreichen Spaltpilzen namentlich reichlich Exemplare von Paramecium aurelia, Frontonia, Oxytricha parallela, Stylonychia mytilus und pustulata, Vorticella nebulifera etc. Andererseits bereitete sich Vf. eine genau neutralisierte Lsg. von $H_2O_2$ von bekanntem Gehalte. Das Resultat war regelmäſsig, daſs bei einem Gehalte von 1:10000 sämtliche ciliate Infusorien binnen $^1/_4$ oder $^1/_2$ Stunde tot waren. Eine Konzentration von 1:20000 bewirkte wenigstens den Tod eines Teils der Organismen, während andere überlebten. Das $H_2O_2$ wurde dabei zers., sei es durch in der Infusion gelöste Stoffe, sei es wahrscheinlicher durch eine katalytische Wirkung der Organismen. $H_2O_2$ ist somit für gewisse Formen tierischen Protoplasmas ein heftiges Gift. Ob man geneigt ist, daraus Schlüsse über das Vorkommen desselben im Protoplasma ganz anderer Tiere zu ziehen, wird von der allgemeinen Vorstellung abhängen, die man sich über die Einheitlichkeit der fundamentalen Vorgänge in allen Organismen gebildet hat. Soviel aber geht aus den mitgeteilten Thatsachen hervor, daſs die erwähnten Infusorien diejenigen oxydativen Vorgänge, die doch auch in ihnen vorgehen, kaum mit Hilfe von $H_2O_2$ bewirken können. Vf. hat ferner einen Tropfen seiner Infusion, die massenhaft dichtgedrängte Exemplare von Frontonia enthielt, auf das WURSTER'sche Dipapier gebracht, ohne die Spur einer Rk. zu erhalten. Erhebliche Mengen von aktivem O können also kaum in diesen Tieren vorhanden sein. (CPh. 377—80. 9/11. [26/10.] 89. Wien.) SACHSSE.

**Keller**, *Über den Einfluſs der Massage auf den Stoffwechsel des gesunden Menschen.* Das Körpergewicht blieb mit geringen Tagesschwankungen während der Massage gleich; eine diuretische Wirkung war nicht zu konstatieren. Die Stickstoffausscheidung war nur unbedeutend vermehrt, ebenso die Schwefelsäureausscheidung; die Ausscheidung der Chloride stieg mit jedem folgenden Massagetag, auch die Phosphorsäure- und Kalkausscheidung, letztere aber in auffallend unregelmäſsiger Weise. Vf. erklärt diese Vermehrung der Ausscheidungen aus einer vermehrten Resorption der Nahrung infolge der Bauchmassage und gleichzeitig aus einem vermehrten Stoffwechsel. (Corresp.-Bl. Schweiz. Ärzte. **19**; FM. **7**. 775—76. 15/10. 89.
PROSKAUER.

**E. Herter** und **Popoff**, *Über den Einfluſs der Zubereitung auf die Verdaulichkeit von Rind- und Fischfleisch.* Die Verss. betreffen die Verdauung des Eiweiſses von rohem, gesottenem und geräuchertem Fleisch in künstlichem Magensafte. Auſser magerem Fleische von Rind kam hauptsächlich das fette Fleisch vom Flufsaal zur Unters. Gleiche Gewichtsmengen des geschabten und vom Bindegewebe befreiten Fleisches wurden mit Pepsinchlorwasserstoffsäure bei Blutwärme 4—$5^1/_2$ Stunden digeriert. Nach Ablauf dieser Zeit, während welcher die Verdauung noch nicht zu Ende gekommen war, wurde die HCl durch $CaCO_3$ neutralisiert. Die ungelöst gebliebenen Fleischreste samt dem Neutralisationsniederschlag wurden auf gewogenem Filter gesammelt und gewogen, das noch in Lsg. gebliebene, nicht zu Pepton umgewandelte Eiweiſs wurde ebenfalls bestimmt, indem die filtrierten Fll. der Siedehitze ausgesetzt und die Koagula ebenfalls gesammelt und gewogen wurden. Die Summe

dieser beiden Werte stellt die Menge des unverdaut gebliebenen Eiweifses dar, aus deren Differenz dann mit dem bekannten Gesamteiweifsgehalt die Menge des in Pepton übergeführten Eiweifses folgt. Das 25 Minuten gedämpfte Fleisch (wobei dasselbe nicht in Berührung mit dem sd. W. war) war schwerer verdaulich als das rohe. Bei dem Eiweifs des Rindfleisches wurde die Verdaulichkeit in zwei Verss. um 29,9, bez. 16,4%, bei dem Eiweifs des Aalfleisches nur um 4,5 bis 3,9% durch das Dämpfen herabgesetzt. Dieser Unterschied wird wohl darauf beruhen, dafs die Wirkung der Hitze auf das Fleisch eine zweifache ist, einerseits koaguliert sie das Eiweifs und macht es dadurch schwer verdaulich, andererseits bewirkt sie das Auseinanderfallen der Fasern und begünstigt dadurch die Einw. der verdauenden Fl. Das Bindegewebe des Rindfleisches wird schwer aufgelöst, darum setzt die Siedehitze die Verdaulichkeit desselben entschieden herab, Fischfleisch zerfällt dagegen sehr schnell, da das Bindegewebe hier leicht in Leim übergeht. Dieser Umstand wirkt der durch die Koagulation bedingten Verdauungserschwerung entgegen und kann dieselbe mehr oder weniger kompensieren. Diese Kompensation war besonders ausgesprochen in einer Versuchsreihe, in welcher das Fleisch nicht für sich, sondern in W. verteilt gedämpft wurde. Das Rindfleisch erlitt auch bei dieser Versuchsanordnung eine geringere Einbufse an Verdaulichkeit (10,4%). Der Zusatz von W. wird hier kaum von erheblicher Bedeutung sein, wohl aber die dadurch bedingten mechanischen Verhältnisse. Durch die Gerinnung des im Fleische enthaltenen Albumins ballt sich nämlich das ohne Zusatz von W. erhitzte Schabefleisch zum Klumpen zusammen, die der Verdauungsfl. schwer zugänglich sind, und es begreift sich, dafs das in W. fein verteilte Fleisch, welches sich nicht zusammenballen kann, durch die Koagulation weniger an Verdaulichkeit verliert. Geräucherte Aale und Schollen erwiesen sich entgegen einem verbreiteten Vorurteile als recht gut verdaulich. Vergleicht man das Fleisch der Fische mit dem Rindfleisch, so zeigt sich allerdings durchgehend rohes Fischfleisch schwerer peptonisierbar als rohes Rindfleisch, speziell für den Aal war das Verhältnis 70:100. Da indessen die Siedehitze die Verdaulichkeit des Rindfleisches stärker herabsetzt als die des Aalfleisches, so ist der Unterschied für gesottenes Fleisch nicht so erheblich. Hier war das Verhältnis im Mittel 86:100; in einem Falle wurde von dem Aalfleisch nicht weniger peptonisiert als von dem Rindfleische. Die Fische im gekochten, wie im geräucherten Zustande bilden demnach ein bedeutend besseres, leichter verdauliches Nahrungsmittel, als man gewöhnlich annimmt. (Physiol. Ges. Berlin [26/7.*]; DBR. 1889. 561—63. 27/11. 89.) SACHSSE.

**A. Stutzer**, *Neue Untersuchungen über die künstliche Verdauung der Proteïnstoffe.* Die vom Vf. in Vorschlag gebrachte Methode der künstlichen Verdauung stimmt in ihren Resultaten nach verschiedenen Forschern mit den Ergebnissen der Verwertung N-haltiger Futterbestandteile bei lebenden Tieren überein, und man hat daher in der künstlichen Verdauung ein Hilfsmittel, um schnell und sicher den Gehalt eines Futtermittels an verdaulichem Proteïn aufzufinden. Vf. schildert nun, wie zur Zeit diese Methode ausgeführt werden mufs. Die Vorbereitung der zu untersuchenden Substanz besteht in deren Zerkleinerung und Entfettung im Ätherextraktionsapparate. Zur Herstellung von Magensaft wird die abpräparierte Schleimhaut frischer Schweinemagen in kleine Stücke zerschnitten. Für jeden Schweinemagen verwendet man 5 l. W. u. 100 ccm einer Salzsäure, welche in diesem Volum 10 g HCl enthält. Gleichzeitig werden zur Konservierung der Fl. pro Magen 2½ g Salicylsäure zugesetzt. Man läfst die Mischung unter bisweiligem Umschütteln 1—2 Tage lang stehen, gieſst sie dann durch ein Flanellsäckchen, ohne auszupressen, u. filtriert zunächst durch grobes, später nochmals durch dickes Filtrierpapier. Zur Herstellung des Pankreasauszugs wird von Fett möglichst befreites Rindspankreas gut zerkleinert, mit Sand verrieben, und die zerriebene M. 24—36 Stunden lang an der Luft liegen gelassen. Sodann mischt man die zerriebene M. mit Kalkwasser und Glycerin, setzt

etwas Chlf. hinzu, läfst die Mischung unter bisweiligem Umrühren 4—6 Tage lang stehen, preßt das Unl. ab, filtriert durch ein grobes Filter, erwärmt die Fl. 2 Stdn. lang auf 37—40° und filtriert, wenn nötig, nochmals. Man nimmt auf je 1000 g des fettfreien Rindspankreas 3 l Kalkwasser und 1 l Glycerin vom D. 1,23.

Die zu untersuchende Substanz wird mit $^1/_4$ l Magensaft übergossen u. 24 Stdn. lang auf 37—40° erwärmt, indem man gleichzeitig in den ersten Stunden, und zwar in Zwischenräumen von ungefähr einer Stunde je $2^1/_2$ ccm 10%iger HCl hinzufügt, bis der Gehalt der Fl. an HCl auf 1% gestiegen ist. Zur Filtration wird in der Regel ein Asbestfilter benutzt. Zur Ausführung der Verdauung mit Pankreasflüssigkeit werden 250 ccm des Pankreasauszuges mit 750 ccm einer Sodalsg. zusammengemischt, welche in den 750 ccm 5 g $NaCO_3$ enthält. Man läfst diese Fl. bei 37 bis 40° eine bis zwei Stunden lang stehen und entfernt die bisweilen erfolgende flockige Ausscheidung durch Filtrieren. Von dieser Fl. bringt man 100 ccm in eine kleine Spritzflasche und spült damit das in der vorhin angegebenen Weise mit Magensaft behandelte, noch feuchte Untersuchungsobjekt samt dem Asbestfilter in ein Becherglas. Die Erwärmung auf 37—40° dauert 6 Stunden. Dann wird filtriert und ausgewaschen. In dem Unlöslichen wird der N bestimmt.

Für die Verdauungsmethode mit Pankreas liegt kein Anlafs zu irgend einer Änderung vor, dagegen war es fraglich, ob bei der Verdauung mit Magensaft die Steigerung des Säuregehaltes bis zu 1% nötig war, oder ob vielleicht 0,2% HCl genügten, welcher Gehalt im normalen Magensafte annähernd sich vorfindet. Aus den bezüglichen Verss. liefsen sich folgende Schlüsse entnehmen. Durch Einw. von 400 ccm Magensaft (0,2% HCl) auf 2 g eines vegetabilischen Futtermittels wird, ohne nachfolgende Pankreasverdauung, eine etwas geringere Menge N gelöst, als durch 250 ccm Magensaft, wenn man den Säuregehalt allmählich bis zu 1% HCl anreichert. Läfst man, wie bei den Unterss. über die Verdaulichkeit der Proteïnstoffe stets erforderlich, auf die zu prüfende Substanz zuerst sauren Magensaft und dann alkalische Pankreasflüssigkeit einwirken, so scheint es gleichgültig, ob man bei Anwendung von 2 g des lufttrockenen vegetabilischen Futtermittels 250 ccm Magensaft nimmt und die Säure allmählich bis zu 1% anreichert oder statt dessen 400 ccm gebraucht bei gleichbleibendem Säuregehalte von 0,2% HCl. Indessen ist bei Benutzung von 400 ccm Magensaft eine mindestens 24 stündige Erwärmungsdauer dieser Verdauungsflüssigkeit auf 37—40° erforderlich, während bei Verwendung von 250 ccm Magensaft und Anreicherung auf 1% HCl schon eine zehnstündige Erwärmung völlig genügt. (LVSt. 36. 321—28. 30/11. 89.) SACHSSE.

**Eugen Gröper**, *Beitrag zur Lehre der Fettresorption.* Die Resorption der Fette ist gegenwärtig noch kaum minder räteselhaft als je zuvor. Unter den vielfachen Theorien, die in dieser Beziehung aufgestellt sind, prüft Vf. namentlich die, welche sich auf die v. WISTINGHAUSEN'sche Verss. stützt, denen zufolge die Galle den Durchtritt des Fettes durch feuchte Membranen ermöglichen soll. WISTINGHAUSEN hat gezeigt, dafs Öl einerseits in gallenbenetzten Glaskapillaren weiter steigt als in wasserbenetzten und andererseits durch gallegetränkte Membranen ohne jeden Druck hindurchtritt. Danach wäre anzunehmen, dafs zuvor verflüssigtes Fett einfach die Darmwandungen ohne jegliche Schwierigkeiten durchdringt, eben weil diese von Galle durchtränkt sind. Vf. hat diese Verss. zunächst mit den Glaskapillaren wiederholt, mufs aber die Behauptung WISTINGHAUSEN's, dafs Galle den Eintritt von Öl in Glaskapillaren, deren Wände mit wss. Fll. benetzt sind, befördere, als unrichtig bezeichnen. Weit eher scheinen Galle, gallensaure Salze und alle hier in betracht kommende Fll. das Gegenteil zu bewirken. Vf. ging dann daran, dafs Verhalten der Fette in kapillaren Räumen zu den bei ihrer Resorption etwa in betracht kommenden Fll. an Fliefspapier zu studieren, und zog daneben auch sorgfältig entfettete Wollfäden in den Kreis seiner Betrachtungen, da beide Dinge mit ihren

Kapillareinrichtungen der organischen Membran offenbar näher stehen als Glaskapillaren und für die Beobachtung recht bequeme Objekte bilden. Indes liefs sich weder hier, noch endlich bei Verwendung von tierischen Membranen ein Einfluſs von Galle oder Gallenbestandteilen auf den Durchgang von Fett konstatieren. Vf. glaubt, daſs das Öl durch eine Membran, welche mit wss. Fl. durchtränkt ist, auf dem Wege durch die natürlichen Kapillaren überhaupt nicht durchgeht, mögen dieselben mit W. oder mit Galle oder sonst einer Fl. gefüllt sein. Es tritt vielmehr nur da durch, wo die Membran gröſsere Öffnungen bietet, wo es also keine von wss. Fl. gefüllten Kapillaren zu durchwandern hat. Vf. schlieſst mit dem Nachweise, daſs die von den seinigen abweichenden Beobachtungen v. WISTINGHAUSEN's auf Irrtümern und Fehlern beruhen, und daſs somit die Meinung, als befördere die Galle das Durchtreten von Fett als solchem durch tierische Membranen auf W.'s Verss. sich nicht mehr stützen kann. (DBR. 1889. 505—22. 27/11. 89. Breslau. Physiolog. Institut.) SACHSSE.

**Siegfried Rosenberg**, *Über die cholagoge Wirkung des Olivenöls im Vergleich zu der Wirkung einiger anderen cholagogen Mittel.* In den letzten Jahren sind verschiedene Beobachtungen mitgeteilt worden, nach welchen Gallensteinkoliken unter dem Einflusse groſser Dosen Olivenöl oft in überraschender Weise zur Heilung kommen, so daſs, wie es scheint, unter dem Einflusse des Öls und überhaupt der Fette eine Vermehrung der Gallenabsonderung und ein verstärktes Abströmen der Galle nach dem Darm hin stattfinden muſs. Zur experimentellen Prüfung dieser Ansicht wurden Hunden permanente Gallenfisteln angelegt, die Menge der daraus abfliefsenden Galle, sowie der Gehalt an fester Substanz wurde bestimmt. Es wurde zunächst beobachtet, wie sich die Gallenabsonderung im Hungerzustande gestaltet, und dann der Einfluſs der Verdauung auf die Gallensekretion studiert. Hieran schlossen sich Unterss. über die Einw. von Öl und Fett, und damit verglichen wurde der Einfluſs, den salicylsaures Natron, Galle, künstliches Karlsbader Salz u. DURANDE'sche Mischung auf die Gallenabsonderung haben. Überblickt man die Resultate der Verss., so geht aus denselben hervor, daſs unter dem Einflusse der Öl-, resp. Fettverdauung eine beträchtliche Steigerung der Gallensekretion stattfindet. Die Sekretion ist reichlicher als bei der Verdauung von Albuminaten und Kohlehydraten, und da die Gewichtsmengen der letzteren beträchtlich gröſser waren als die des eingeführten Fettes, so wird man schliefsen dürfen, daſs die Fettverdauung einen mächtigeren Reiz für die Absonderung der Galle abgiebt, als die der Albuminate und Kohlehydrate. Bedingt wird diese Steigerung der Gallenmenge durch eine Zunahme des W. und der festen Substanz. Da aber letztere nicht in demselben Maſse anwächst wie das W., sondern mehrfach schon einen Rückgang erkennen läſst, wo jene noch ansteigt, so ergiebt sich daraus ein Sinken der Gallenkonsistenz. Um die Überlegenheit der Ölwirkung über diejenige anderer cholagoger Mittel zu zeigen, läſst nun Vf. zunächst die Resultate von Verss. folgen, bei welchen den Tieren ihre eigene Galle einverleibt wurde. Die Galle ist schon seit langer Zeit als cholagoges Mittel bekannt, und die verschiedensten Beobachter haben nach ihrer Einverleibung in den Darm, sowie nach Einführung gallensaurer Salze in die Blutbahn eine Vermehrung der Gallenabsonderung konstatieren können. Auch bei den Verss. des Vf.'s zeigte sich die Einverleibung der Galle überall gefolgt von einer Steigerung der Gallensekretion. Während aber bei den anderen Cholagogis das Ansteigen der Gallenmenge mit einem Sinken der Konsistenz einhergeht, ist es gerade hier von einem Steigen derselben begleitet, und durch diese Eigentümlichkeit nimmt die Galle eine Ausnahmestellung unter allen gallentreibenden Mitteln ein.

Auch das salicylsaure Natron wird einstimmig als hervorragendes Cholagogium gepriesen. Die Verss. des Vf.'s ergaben, daſs nach Einverleibung desselben in Dosen von 1 und 2 g regelmäſsig eine Vermehrung der Gallensekretion erfolgte. Die Vermehrung der Gesamtgalle setzt sich zusammen aus einer Zunahme des W. und der

festen Substanz. Letztere wächst jedoch weniger als die W.-Menge, und die Folge davon ist eine Abnahme der Gallenkonsistenz. Kurze Zeit nach Beginn der Salicylwirkung ist indes wieder eine Zunahme der Gallenkonsistenz deutlich erkennbar. Als gallentreibendes Mittel hat gegen Ende des vorigen Jahrhunderts DURANDE eine Mischung von Ä. und Terpentinöl empfohlen. Bei Einverleibung dieses Mittels beobachtete Vf. ein Ansteigen der Gallenmenge, des W. und der festen Substanz, sowie ein Sinken der Konsistenz. Vergleicht man aber damit diejenigen Zahlen, welche bei demselben Versuchstiere im Hungerzustande gefunden wurden, so ergiebt sich, daſs nach Einführung des DURANDE'schen Mittels gar keine gröſseren Gallenmengen ausgeschieden wurden, als wie sie auch beim hungernden Tiere zu finden sind. Demnach scheint es unzulässig, hier die Zunahme der Gallenmenge für etwas anderes anzusehen, als für die physiologische Steigerung, welche das Tier auch an Hungertagen zu derjenigen Zeit erkennen läſst, zu welcher sonst eine Steigerung der Sekretion infolge von Nahrungsaufnahme stattfindet, und demgemäſs kann aus den Vers. als einziger Effekt des Medikaments nur eine geringfügige Verringerung der Konsistenz der Galle erschlossen werden.

Die letzte Versuchsreihe bezieht sich auf die Wirksamkeit des Karlsbader Salzes, wozu das künstliche Salz der Pharmakopöe gewählt wurde. Das Salz wurde zum Teil in fester Form, zum Teil in W. gelöst eingeführt. Da aber das W. selbst, namentlich warmes W. einen Einfluſs auf die Gallensekretion haben kann, so stellte Vf. auch in dieser Richtung Vers. an, wobei dem Tiere 500 g W. teils mittels Sonde eingegossen, teils in den zuvor gereinigten Mastdarm eingespritzt wurden. Der Vers. zeigte, daſs in beiden Fällen eine Steigerung der Gallensekretion u. Verringerung der Konsistenz für kurze Zeit eintritt. Unter der Wirkung des Karlsbader Salzes scheint zunächst eine geringfügige Steigerung der Gallensekretion einzutreten. Vergleicht man dagegen diese Zahlen mit den beim hungernden Tiere gefundenen, so zeigen die letzteren höhere Werte. Dazu kommt noch die auſserordentliche Höhe der Konsistenz, die unter der Wirkung des Salzes offenbar eine Zunahme erfährt. Man muſs demnach schlieſsen, daſs das Karlsbader Salz die Gallensekretion nicht gesteigert, eher noch, im Vergleiche mit der im Hungerzustande abgesonderten Menge, verringert und jedenfalls die Konsistenz erhöht habe. Diese Erscheinung ist jedenfalls mit der durch das Karlsbader Salz bewirkten Transsudation von Fl. in den Darm in Zusammenhang zu bringen. (PAr. **46**. 334—66. 18/11. 89. Berlin. Tierphysiolog. Lab. der landw. Hochsch.) SACHSSE.

**Sauermann**, *Über die Wirkung organischer Farbstoffe auf das Gefieder der Vögel bei stomachaler Darreichung.* Vor ungefähr einem Jahrzehnt kamen auf Vogelausstellungen Kanarienvögeln vor, die durch Fütterung mit Cayennepfeffer rot gefärbt waren. Vf. hat die Sache weiter verfolgt, indem er den Tieren den durch Behandlung des Cayennepfeffers mit 60%igem A. in der Wärme behandelten Rückstand darreichte, der zwar den Farbstoff, aber kein Fett (Triolein) und Piperin mehr enthält. Die Substanz besitzt nicht den geringsten beiſsenden Geschmack mehr und wird infolge dessen von den Vögeln auch lieber gefressen als der Cayennepfeffer. Die gröſsere Menge von Farbe, die man hier geben konnte, durfte eine schnellere Färbung des Gefieders erwarten lassen. Allein das Resultat war ein anderes als erwartet. Die gelben Kanarien wurden nicht im mindesten in der Weise beeinfluſst, wie vom Cayennepfeffer selbst, bei bunten Vögeln dagegen wurden die braunen Teile des Gefieders so licht gefärbt, daſs die Federn dort vollständig isabellenfarbig wurden.

Ein weiterer Vers. wurde mit weiſsen Italienerhühnern angestellt, welche Cayennepfeffer erhielten. Doch färbten nur einzelne Exemplare ihr Gefieder teilweise rot. Namentlich lieſs feuchte Luft das Gefieder schön rot erscheinen; während die Federn bei trockenem Wetter immer weniger gefärbt sind, zeigen dieselben einen bevorstehenden Umschlag der Witterung schon viele Stunden vorher dadurch an, daſs sie eine

auffallend lebhafte Farbe annehmen. Besonders deutlich treten die Farbenschwankungen an den Füßen hervor, die auch orange gefärbt waren. Interessant war das Auftreten des Farbstoffs im Ei, aber nur im Eigelb der gefärbten Hühner. Ohne weitere Unters. ließ sich hier der Farbstoff erkennen, das Eigelb war so hochrot, wie es niemals bei gewöhnlichen Hühnereiern vorkommen kann. Außerdem zeigte sich, daß das Dotter kaum hart zu kochen war. Zehn Minuten langes scharfes Kochen reichte nicht aus, das Eigelb dieser Eier vollkommen hart zu kochen, es drängt sich dann meistenteils der Farbstoff in ölige, zellenartige Ringe zusammen. Da der Fettgehalt des Dotters nicht über normal gestiegen war, so dürfte hier also nur eine Vermehrung des flüssigen Fettes, des Trioleïns, stattgefunden haben, zu Ungunsten der beiden anderen vorhandenen Fette, des Tripalmitins und Tristearins. Soll nun aber die Vermehrung des Trioleïns im Eigelb stattgefunden haben? Vf. kommt hierbei noch einmal auf den obigen Vers. mit Kanarien zurück. Der Cayennepfeffer ist sehr reich an Fett, hauptsächlich an Trioleïn, dasselbe wird ihm durch anhaltendes Erwärmen mit 60%igem A. entzogen. Vf. hat ferner mitgeteilt, daß die so extrahierte Substanz, obwohl sie noch allen Farbstoff enthält, die Kanarien nicht mehr rot färbt, und führt nun weiter an, daß diese Wirkung durch einen Zusatz von Sonnenblumenöl wieder hergestellt wird. Das Sonnenblumenöl enthält aber viel Trioleïn, und darin löst sich der Farbstoff. Wir wissen demnach, daß das Trioleïn bei der Färbung des Gefieders die Hauptrolle spielt. Wo kein Trioleïn, da kein Farbstoff oder nur Spuren. Den Beweis, daß er richtig beobachtet habe, hofft Vf. durch Verss. mit Teerfarben zu bringen, welche durch einen kleinen Kunstgriff in Trioleïn gelöst werden und dann zur Fütterung dienen sollen. (Physiol. Ges. Berlin. [31/5.*]; DBR. 1889. 543—49. 27/11. 89.) SACHSSE.

**Wolcott Gibbs u. H. A. Hare,** *Wirkung verwandter chemischer Verbindungen auf den thierischen Organismus.* Die *Nitrophenole* werden beim Hunde in folgenden Mengen tötlich: o-Nitrophenol erst, wenn 0,1 g auf das Kilogramm verabreicht wird, m-Nitrophenol bei Gaben von etwas mehr als 0,1 g auf jedes Kilogramm, p-Nitrophenol führt den Tod herbei, wenn Mengen von 0,01 g auf das Kilogramm in die Jugularis eingespritzt werden. Sämtliche Nitrophenole töten dadurch, daß sie das Herz lähmen, nicht, indem sie die Atmung irgendwie beeinträchtigen. Sie haben selbst bei Fiebertemperatur sehr wenig Einfluß auf die Körperwärme, die m-Verb. scheint in dieser Hinsicht noch am wirksamsten zu sein. Merkwürdigerweise reizen die o- und die m-Verb. den Vagus, während die p-Verb. seine Thätigkeit schwächt. Auf das Nervensystem wirken sie vermutlich nur mittelbar und jedenfalls nur sehr unbedeutend. Man beobachtet, daß alle entweder durch die Phenole oder nach Einspritzung noch nicht tötlicher Mengen auf andere Weise getöteten Tiere schnell in Fäulnis übergehen, indem sie stark anschwellen, während andere ohne Phenole ums Leben gebrachte Tiere, welche in demselben Raume liegen, noch keine Veränderung erlitten haben. Die *Nitroaniline* ergaben folgende Resultate: die tötliche Dosis des o-Nitroanilins ist etwa 0,3 g auf das Kilogramm Versuchstier. Es verlangsamt den Puls durch periphere Reizung des Vagus und erzeugt Methämoglobin im Blute. Die Wirkung auf das Nervensystem besteht hauptsächlich in der Beeinflussung der sensiblen Teile des Rückenmarkes, hängt aber wahrscheinlich von der Veränderung des Blutes ab und ist schwach und indirekt. In großer Gabe wirkt das Mittel stark herzlähmend. Das merkwürdigste Symptom, welches es hervorruft, ist das Niesen, welches es verursacht, wenn es per os aufgenommen wird. m-Nitroanilin reizt ebenfalls den Vagus peripher und verlangsamt dadurch den Puls. Die Nervenwirkung ist sehr schwach u. beruht auf Veränderung des Blutes, auf Methämoglobinbildung. Die Symptome sind die der Anilinvergiftung überhaupt. p-Nitroanilin ist bei weitem das giftigste Glied der Gruppe und wirkt wie die übrigen, reizend auf die periphere Ausbreitung des Vagus. Die tötliche Dosis davon ist bei Einspritzung in die Jugularis 0,04 g auf das Kilog.

Die Gruppen der *Amidobenzoesäuren* und *Nitrobenzoësäuren* sind ohne Einw. auf den menschlichen Organismus. Die *Kresole* wirken sämtlich lähmend auf das sensible u. motorische System. Die o- u. die p-Verb. regen die Hemmungsvorgänge an. Die m-Verb. hat keine solche Wirkung. Die o-Verb. scheint von beiden das stärkere Reizmittel für die Hemmungsnerven zu sein und ist das stärkste Herzgift der Gruppe. Dem o-Kresol zunächst steht in dieser Hinsicht das p-Kresol, m-Kresol wirkt auf das Herz verhältnismäfsig schwach. So ist die o-Verb. tötlich in der Dosis von 0,08 g auf das Kilogramm, die p-Verb. in der von 0,1 g, und die m-Verb., wenn die Gabe 0,15 g auf das Kilogramm erreicht. m-Kresol scheint die vasomotorischen Nerven stärker anzugreifen als p-Kresol, aber wahrscheinlich nicht stärker als die o-Verb. Letztere u. die p-Verb. bilden als Reizmittel für die Hemmungsnerven u. Gift für das Herz eine Gruppe, o- und m-Verb. als Gift für die vasomotorischen Nerven. Die Nerven des Frosches lähmen diese Verbb. in derselben Reihenfolge wie das Herz. So lähmt o-Kresol in der Dosis von 0,004 g auf das Gramm die Nerven und führt den Tod herbei, p-Kresol in der Dosis von 0,006 g und m-Kresol erst in der Dosis von 0,044 g auf das Gramm. (DBR. 1889. Supplement-Bd. 271—91. 6/12. 89.) Sachsse.

**E. Gréhant**, *Physiologische Untersuchungen über Cyanwasserstoff.* Um die Wirkung der Blausäure beobachten zu können, suchte Vf. die schnelle Wirkung derselben abzuschwächen, indem er einmal Amygdalin und Emulsin, ein zweites Mal Mandelmilch in die vena jugularis der Versuchstiere einbrachte. Er beobachtete Verlangsamung der Atembewegungen und des Herzschlages. Das Herz war lebhaft rot gefärbt, und die motorischen Nerven hatten ihre Erregbarkeit beibehalten. (JPCh. [5.] **20**. 445—47. 15/11. 89.) Proskauer.

## Agrikulturchemie.

**M. Märcker**, *Düngungsversuche.* Dieselben wurden auf Veranlassung der Vereinigung deutscher Produzenten von schwefelsaurem Ammoniak ausgeführt. Indes war die Witterung des Jahres 1888 den Verss. so ungünstig wie möglich, so dafs die Resultate nur mit allem Vorbehalte mitgeteilt werden können. I. *Einfluſs von kohlensaurem Kalk auf die Düngerwirkung des schwefelsauren Ammoniaks.* Die Versuche gehen von der Beobachtung von Schultz-Lupitz aus, nach welcher die Wirkung des Stalldüngers durch flaches Unterpflügen von 10 Zentnern feinpulverigem kohlensaurem Kalk erheblich gesteigert werden kann, woraus die Hoffnung geschöpft werden konnte, dafs die gleiche Wirkung durch Beförderung der Salpeterbildung auch beim Sulfat eintreten werde. In der That hat die Anwendung von Kalk mehrfach den von Schultz beobachteten günstigen Erfolg auch beim Sulfat hervorgebracht, und wenn auch die ungünstigen Witterungsverhältnisse die Verss. nicht als durchaus maſsgebend erscheinen lassen, so darf man doch dieses Resultat als einen hoffnungsvollen Ausgangspunkt für spätere Verss. betrachten. II. *Wirkung des schwefelsauren Ammoniaks gegenüber dem Chilisalpeter.* Bei diesen Verss. war die Anordnung auf je zwei Kontrollparzellen die folgende: 1. keine N-Düngung, 2. eine schwächere Salpeterdüngung, 3. eine schwächere Ammoniakdüngung, 4. eine gemischte Salpeter- u. Ammoniakdüngung, 5. eine stärkere Salpeterdüngung, 6. eine stärkere Ammoniakdüngung. Die Verss. für Gerste, Hafer, Kartoffeln und Zuckerrüben gaben folgendes Resultat: Die schwächere N-Düngung gab sehr bedeutend niedrigere Ertragserhöhungen als die stärkere. Die schwächere $NH_3$-Düngung hatte bei allen Feldfrüchten fast genau dieselben Erträge hervorgebracht als gleiche N-Mengen in Form von Chilisalpeter, und wie daher zu erwarten stand, brachte ein Gemenge von Chilisalpeter und Ammoniak dieselben Ertragserhöhungen, sowohl wie die alleinige Ammoniakdüngung, wie auch die alleinige Chilisalpeterdüngung. Bei den Körnerfrüchten zeigte

die verstärkte N-Düngung dieselbe Wirkung, gleichgültig, ob sie in Form von Chilisalpeter oder Sulfat gegeben wurde. Dagegen war die stärkere Ammoniakdüngung bei den Wurzelfrüchten der entsprechenden Chilisalpeterdüngung unterlegen. (ÖU. **18**. 473—77.) SACHSSE.

**O. Böttcher**, *Verfälschungen von Chilisalpeter mit Stafsfurter Kalisalzen.* Zwei als Salpeter verkaufte Proben hatten folgende Zus.:

| | N | Cl | $SO_3$ | $Na_2O$ | $K_2O$ | MgO | $H_2O$ | Sand |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Muster I | 8,57 | 12,60 | 4,68 | ? | 8,16 | 4,36 | 12,99 | 0,17 |
| Muster II | 8,71 | 13,92 | 10,11 | ? | 8,04 | 4,66 | 7,47 | 0,37 |
| Unverfälscht | 15,5 | 1,7 | 0,7 | 35,0 | — | — | 2,6 | 1,5 |

Es bestanden mithin beide Muster nur rund zur Hälfte aus Salpeter, zur anderen Hälfte aber aus Kalisalz, so dafs sie als Salpeter überhaupt nicht mehr bezeichnet werden konnten. (Sächs. landw. Zeitschr. **37**. 192—93; Bied. **18**. 717. Oktober 89.) SACHSSE.

**O. Kellner**, *Über Fischdünger.* Die einzige Quelle einer Düngung, die nicht mittelbar dem Boden selbst entstammt, ist in Japan das Meer mit seinem Reichtume an Tieren und Gewächsen. Als Hauptbestandteile des japanischen Fischdüngers kommen der Hering und die Sardine in Betracht. Man bereitet den Fischdünger entweder, indem man die Fische einfach an der Luft trocknet, oder indem man sie kocht, auspreſst und trocknet, wobei Fischöl gewonnen wird. Neuerdings kommt auch eine dritte Art Dünger vor, die aus Köpfen, Knochenwirbeln und Schwänzen grofser Fische (Thymnus Sibi, pelamys) in grober Zerkleinerung besteht. Nachstehende Tabelle giebt Beispiele von Düngern I aus Sardinen, II aus Heringen nach der zweiten Art zubereitet, III aus Sardinen, IV aus Heringen nach der ersten Art, V aus Holothurien, VI aus Seesternen, VII aus Seetang.

| | I | II | III | IV | V | VI | VII |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Wasser | 7,12 | 9,43 | 8,27 | 17,91 | 9,95 | 32,68 | 50,75 |
| Organische Stoffe | 82,94 | 74,94 | 69,35 | 61,45 | 33,18 | 20,87 | 14,21 |
| Asche und Sand | 10,94 | 15,36 | 22,38 | 20,64 | 56,87 | 46,45 | 30,35 |
| Stickstoff | 11,70 | 8,06 | 8,04 | 6,55 | 2,08 | 1,41 | 0,35 |
| Öl | 7,78 | 12,18 | 14,50 | 17,65 | 2,13 | — | — |
| Kali | 0,28 | 0,62 | 0,63 | 0,60 | 0,71 | 0,08 | 1,63 |
| Phosphorsäure | 4,73 | 5,96 | 3,45 | 2,27 | 1,65 | 0,08 | 0,12 |

Der japanische Fischdünger ist ein wesentlich N-haltiger Dünger mit Phosphorsäure. Der durch Kochen oder Dämpfen bereitete ist der bessere. Sardinen liefern N-reicheren und ölärmeren Dünger als Heringe. Der Seetang enthielt eine grofse Menge Kochsalz, so dafs er behufs Verwendung als Dünger zweckmäfsig vorher mit W. gewaschen werden möchte. Der seltener vorkommende Dünger vom Fleische der Thunfische ist einer der N-reichsten Handelsdünger (bis zu 13 %), obwohl er sehr grob zerkleinert vorkommt und in seiner Zus. sehr wechselt. (Imp. Coll. of Agric. and Dendrology, Bull. **4**. 5—16. 29. Tokio; Bied **18**. 682—85. Okt. 89.) SACHSSE.

**R. Hornberger**, *Über den Mineralstoffgehalt und Düngerwert der Becherhülle (Cupula) der Buche von verschiedenem Boden.* Die Buchen waren auf Buntsandstein und Muschelkalk gewachsen. Schon äufserlich zeigte die Cupula vom Muschelkalk Unterschiede gegenüber der vom Buntsandstein. Die erstere ist weit kürzer gestielt und erscheint häufig fast sitzend, während die letztere stets deutlich gestielt ist. Ferner ist die Cupula vom Muschelkalk durchschnittlich gröfser und kräftiger als die andere. Die Resultate der Unters. zeigen folgende Tabelle. I und II geben an, wieviel 1000 g der Trockensubstanz der Cupula, III und IV, wieviel 100 g der Reinasche enthalten.

| | I Buntsandstein | II Muschelkalk | III Buntsandstein | IV Muschelkalk |
|---|---|---|---|---|
| Reinasche | 25,320 | 18,250 | — | — |
| Kali | 8,111 | 7,095 | 32,09 | 38,87 |
| Natron | 0,572 | 0,334 | 2,26 | 1,83 |
| Kalk | 2,133 | 5,301 | 8,44 | 29,04 |
| Magnesia | 0,854 | 0,655 | 3,38 | 3,59 |
| Eisenoxyd | 1,980 | 0,811 | 7,84 | 4,44 |
| Manganoxyd | 0,815 | 0,221 | 3,22 | 1,21 |
| Phosphorsäure | 1,276 | 1,331 | 5,05 | 7,29 |
| Schwefelsäure | 0,413 | 0,833 | 1,63 | 4,56 |
| Kieselsäure | 8,699 | 1,864 | 34,42 | 10,21 |
| Stickstoff | 3,300 | 3,790 | — | — |

Die Cupula liefert eine beträchtlich gröfsere Aschenmenge als das Holz der Buche im Durchschnitte, und es wird hierin die Kalk-Cupula nur von 1- bis 4jähriger Saatschulpflanzen übertroffen (die andere wird von diesen nur erreicht). Im Kaligehalte stehen selbst diese jungen Pflanzen der Cupula nach, im $P_2O_5$-Gehalte dagegen nur das ältere Scheit- und Knüppelholz, nicht das Reisigholz. Die Cupula enthält in der Trockensubstanz nur die Hälfte, bez. $^1/_3$ der Mineralstoffmenge, welche die Buchenlaubstreu im Durchschnitte enthält, weniger $P_2O_5$, viel weniger CaO, aber etwa dreima mehr $K_2O$. Auffallend ist der im Vergleich zu anderen Waldprodd. niedrige Mn-Gehalt der auf Kalkboden gewachsenen Cupula. Es scheint demnach in dieser Hinsicht wesentlich auf den Boden anzukommen.

Vf. berechnet nun den Düngerwert der Cupula, wobei für den Doppelzentner vom Buntsandsteinboden 0,46 M und für denselben vom Muschelkalk 0,48 M gefunden wird. Für Buchenlaubstreu ergiebt sich 0,99 M und für die Schalen der Bucheln vom Buntsandsteinboden (deren Analyse mitgeteilt wird) 0,48 M. Weiter berechnet Vf. die Mineral- und N-Mengen, die in einer bestimmten Stückzahl der Becherhüllen enthalten sind, und vergleicht dieselben mit den in den Früchten selbst enthaltenen Quantitäten und mit dem Verbrauche dieser Stoffe für das Holz. (LVSt. **36**. 329 bis 335. 30/11. 89.) SACHSSE.

**Th. Schlösing**, *Über die Methangärung des Düngers*. Bei der Zers. unter Abschluſs der Luft entwickelt der Dünger ein Gemenge von $CO_2$ und Methan, es fragt sich nun, ob hierbei, wie vielfach behauptet wird, auch N entwickelt wird. Bei den Verss. des Vf. wurde der Dünger in einen Kolben gebracht, in diesem zunächst die Luftleere hergestellt, dann der Raum mit $CO_2$ gefüllt und endlich das Ganze bei einer Temperatur von 42°, bei einem anderen Vers. auch von 52° sich selbst überlassen. Die sich während mehrerer Monate entwickelnden Gase wurden behufs Analyse in einem Rezipienten aufgefangen. Aufser $CO_2$ und Methan waren andere Gase nicht vorhanden, namentlich auch nicht Stickstoff. Um diese Resultate zu kontrollieren, führte Vf. ferner in dem Dünger vor und nach der Zers. Elementaranalysen und Stickstoffbestimmungen aus, woraus sich mit Berücksichtigung des absoluten Gesamtverlustes während der Zers. die Einzelverluste an C, H und N berechnen liefsen. Was den C anlangt, so fand Übereinstimmung statt zwischen dem aus der Differenz berechneten Verluste und dem direkt gefundenen gasförmigen C. Von dem ursprünglich organischen N hatte sich etwas in $NH_3$ verwandelt. Von H und O hatte der Dünger aber weniger verloren, als sich in Form von Methan und von $CO_2$ in den gasförmigen Prodd. findet. Die Zahlen waren folgende:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| O | In der entwickelten $CO_2$ | 6,033 g | H | In dem entwickelten Methan etc. | 0,826 g |
| | Verlust aus dem Dünger | 3,700 „ | | Verlust aus dem Dünger | 0,528 „ |
| | Differenz | 2,333 g | | Differenz | 0,298 g |

In dem oben als Methan angegebenen H-Verluste ist inbegriffen 0,006 g H, der in Form von $NH_3$, und 0,001 g H, der im freien Zustande ausgetreten ist. Die Zahl für den Methanwasserstoff reduziert sich daher streng genommen um die Summe dieser beiden Gröfsen, also auf 0,819 g. Vf. macht nun darauf aufmerksam, dafs der nicht aus dem Dünger stammende O und H nahezu in demselben Verhältnisse stehen, wie sie W. bilden, und dafs daher die schon lange angenommene Beteiligung des W. an der Fäulniszers. hier ihre experimentelle Bestätigung gefunden hat. (Cr. **109**. 835—40. [2/12.* 89.].) SACHSSE.

**Berthelot**, *Bemerkungen zu der Arbeit von Schlösing.* Vf. vergleicht die von SCHLÖSING beobachtete Gärung mit der alkoh. Gärung der Kohlehydrate. Man weifs, dafs diese Gärung mit Fixierung von W. verbunden ist, sobald sie sich auf Kosten von Saccharose, Stärke oder Cellulose vollzieht. Die kalorimetrischen Bestimmungen des Vf. erlauben, die hierbei entwickelte Wärme zu berechnen. Das W. fixiert sich mit einer ersten Wärmeentwickelung von ungefähr 6 Cal. für die Cellulose, indem es 1 Mol. gelöste Glykose bildet, und von 4 Cal. für 1 Mol. Saccharose, welche sich invertiert. Dann zerfällt die Glykose in A. und $CO_2$, wobei sich + 43,2 Cal. entwickeln, wenn alles gelöst bleibt, oder 32,0 Cal., wenn die $CO_2$ sich gasförmig entwickelt. Diese $CO_2$ nimmt einen Teil ihres O aus dem W., während der A. den H das W. aufnimmt. Das ist nun derselbe Fall wie bei der Methangärung, die sich wenigstens annähernd durch $nC_{12}H_{10}O_{10} + nH_2O_2 = 3nCO_2 + 3nC_2H_4$ darstellen läfst. Die Fixierung von W. findet hier wie bei der alkoh. Gärung statt. Sie begleitet die Erscheinung oder geht ihr vielleicht voraus. Die ganze Wärme, welche sich nach dieser Gleichung entwickeln würde, beträgt $41{,}0 \times n$ Cal., wenn alle Prodd. gasförmig sind. Die Methangärung der Kohlehydrate ist also die Ursache einer beträchtlichen Wärmeentwickelung, wie im allgemeinen alle Gärungen, obwohl sie begleitet wird von einer endothermischen Erscheinung, der Zers. von W. (Cr. **109**. 841—42. [2/12.* 89.].) SACHSSE.

**Caspari** und **Siegert**, *Über die chemische Zusammensetzung des Lösses aus der Döbeln-Lommatzscher Pflege.* Der Löfs besteht wesentlich aus feinen, gerundeten Quarzkörnchen, neben welchen sich Gimmerschüppchen, sowie Körnchen von Feldspat und Hornblende bemerklich machen. Calciumcarbonat ist teils als Überzug der Körnchen, teils als Knollen (Lölskindel) vorhanden, fehlt indes in der obersten Schicht, weil es hier durch $CO_2$haltige W. aufgelöst worden ist. Seine Fruchtbarkeit verdankt der Löfs mehr seinen physikalischen als seinen chemischen Eigenschaften. Ein lufttrockener Löfs aus 4 m Tiefe entnommen, zeigte folgende Zus.:

| $K_2O$ | $Na_2O$ | CaO | MgO | Sesquiox. | $P_2O_5$ | $SiO_2$ | $CO_2$ | $H_2O$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,70 | 0,87 | 6,73 | 1,46 | 14,67 | 0,13 | 67,79 | 4,50 | 2,43 |

Durch Salzsäure gingen in Lsg.:

| $SiO_2$ | Sesquiox. | CaO | MgO |
|---|---|---|---|
| 0,24 | 7,05 | 4,59 | 1,16 |

Stickstoff war in den tieferen Löfsschichten nicht nachzuweisen. Die Absorption des Lösses ist nach KNOP ziemlich gering, und Vff. empfehlen daher, dem Löfsboden nicht reichliche, sondern lieber wiederholte schwache Düngungen zu verabreichen. Eine Gründüngung dürfte zur Anreicherung an Humus von günstiger Wirkung sein, ebenso wie man Löfsböden durch Vermischung mit thonigem Boden verbessert hat. (Sächs. landw. Zeitschrift 1889. 238—42; Bied. **18**. 658—60. Okt. 89.) SACHSSE.

**P. Kostytscheff**, *Die russischen Schwarzerden, ihre Entstehung und Eigenschaften.* Die Schwarzerden zeichnen sich durch ihren Reichtum an organischen Substanzen und die hierdurch verursachte schwarze Farbe aus, sie sind durch Verwesung von Pflanzen entstanden, welche den noch heute auf demselben Boden wachsenden ähnlich sind. Vf. hat hieraus die Veranlassung genommen, Versuche

über die Bedingungen, welche die Intensität der Zers. vegetabilischer Substanzen beeinflufsen, anzustellen. Dieselben zeigen den bekannten Einfluſs von Feuchtigkeit und Temperatur auf den Zersetzungsprozefs. Kalkcarbonat ruft bei Zutritt von Luft keine Steigerung des Vorgangs hervor. Neben Bakterien sind es Mycelien entwickelnde Kryptogamen und rein chemische Prozesse, welche die Zers. bedingen. Der Einfluſs des Klimas auf die Entstehung der Schwarzerden ist nicht so wichtig wie die physikalischen Eigenschaften des Bodens, seine Dichtigkeit und Feuchtigkeitsverhältnisse. Die Bedeckung der Schwarzerden mit krautartigen Gewächsen hängt mit der Wasserarmut der Steppe zusammen, auf der nur anspruchslose Pflanzen gedeihen können. Das Ergebnis der Unterss. von 234 Bodenproben aus den verschiedensten Teilen des Schwarzerdegebietes zeigte ziemlich wechselnde Verhältnisse. Zwei Proben 100 m voneinander genommen, enthielten 8,4 und 4,4 % organische Substanz und damit auch verschiedene Vegetation. Die Pflanzendecke trägt ganz wesentlich zum Schutze des Bodens gegen die Abschwemmung durch das W. bei. (Bied **18**. 660—64. November. 89.) SACHSSE.

**M. Fleischer**, *Untersuchungen über den Moorboden als landwirtschaftliches Kulturmedium.* Vf. giebt zunächst die Zus. einiger typischer Moorbodenarten, wobei bemerkt wird, dafs die Unterss. von Bodenarten nur dann wertvolle Anhaltspunkte für ihre Verbesserung geben kann, wenn man die durch die Analyse ermittelten Gehaltszahlen mit dem Gehalte anderer Böden von bekanntem Fruchtbarkeitszustande vergleichen kann. Wenn es sich aber um den Vergleich von Moorböden mit Mineralböden handelt, so ist mit den prozentischen Zahlen allein nicht all zu viel anzufangen. Ein an N prozentisch ziemlich reicher Moorboden enthält unter Umständen in seiner Kulturschicht viel weniger N als ein an diesem prozentisch ärmerer Mineralboden, weil ersterer in demselben Vol. weit weniger feste M. birgt als letzterer. So enthält z. B. ein guter Marschboden in der Trockenheit bis zu 0,3 % N, also prozentisch viel weniger als der ärmste Moostorf, worin noch immer 0,6 % N gefunden werden. Da aber 1 cbm Marschboden etwa 800 kg, 1 cbm leichter Moostorfboden dagegen nur etwa 90 kg fester M. enthält, so kommen auf die 20 cm tiefe Oberflächenschicht von 1 ha im Marschboden 4800 kg N, im Moostorfboden dagegen nur 1080 kg. Aus diesem Grunde giebt Vf. eine weitere Tabelle, aus welcher man die Mengen von wichtigen Stoffen ersehen kann, welche in 1 cbm der wichtigeren Moorbodenarten enthalten sind. Wir reproduzieren dieselbe im folgenden mit Hinweglassung der näheren örtlichen Bezeichnungen der einzelnen Böden. 1 cbm des natürlichen Bodens enthält in Kilogrammen:

| | Wasser | Feste Stoffe | Organ. Stoffe | N | $K_2O$ | CaO | MgO | $P_2O_5$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Humoser Heidesand . . . | 203 | 1280 | 66,8 | 2,0 | 0,6 | 0,4 | 0,5 | 0,3 |
| Cujavischer Boden (dunkel) | 268 | 1580 | 37,8 | 2,5 | 3,8 | 15,0 | 7,0 | 1,4 |
| Weser-Marschboden . . . | 434 | 806 | 68,8 | 2,1 | 5,6 | 46,1 | 13,1 | 1,6 |
| Niederungsmoor . . . . | 740 | 250 | 206,4 | 8,1 | 0,1 | 14,9 | 0,5 | 0,6 |
| Hochmoorboden, durch Brennkultur ausgenutzt . . . | 702 | 140 | 128,1 | 1,5 | 0,1 | 0,4 | 0,3 | 0,1 |
| Hochmoorboden, in alter Kultur, ohne Sand . . . | 677 | 160 | 134,4 | 2,2 | 0,1 | 0,9 | 0,6 | 0,3 |
| Ausgetorfter Hochmoorboden, unkultiviert . . . . . | 700 | 88 | 87,7 | 0,9 | 0,1 | 0,2 | 0,5 | 0,1 |
| Desgl., mit Sand kultiviert, alte Kultur . . . . . | 460 | 395 | 136,2 | 2,7 | 0,2 | 1,1 | 0,4 | 0,4 |

Die prozentische Zus. der einzelnen Schichten der Hochmoorböden ist eine sehr gleichmäfsige, wie folgende Tabelle über die in 100 Gewichtstln. trockener Moorsubstanz

enthaltenen Stoffe lehrt. Die Zahlen in Zentimetern geben die Lage der untersuchten Schicht unter der Oberfläche an:

| | Organ. Stoffe | N | Mineral-stoffe | $K_2O$ | CaO | MgO | $Fe_2O_3$ | $P_2O_5$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0— 30 | 96,3 | 1,08 | 3,7 | 0,03 | 0,03 | 0,23 | 0,48 | 0,06 |
| 30— 48 | 98,7 | 0,63 | 1,3 | 0,01 | 0,06 | 0,27 | 0,13 | 0,02 |
| 48— 67 | 98,7 | 0,55 | 1,3 | 0,01 | 0,05 | 0,21 | 0,11 | 0,02 |
| 67— 84 | 98,9 | 0,90 | 1,1 | 0,01 | 0,04 | 0,16 | 0,15 | 0,04 |
| 84—102 | 99,0 | 0,90 | 1,0 | 0,01 | 0,04 | 0,23 | 0,15 | 0,04 |
| 102—120 | 98,6 | 1,04 | 1,4 | 0,01 | 0,06 | 0,28 | 0,20 | 0,04 |
| 120—139 | 98,7 | 1,03 | 1,3 | 0,02 | 0,06 | 0,26 | 0,18 | 0,05 |
| 139—159 | 98,6 | 1,04 | 1,4 | 0,02 | 0,06 | 0,27 | 0,20 | 0,04 |
| 159—173 | 98,2 | 1,19 | 1,8 | 0,02 | 0,07 | 0,27 | 0,26 | 0,04 |
| 173—196 | 87,8 | 1,28 | 12,2 | 0,01 | 0,06 | 0,24 | 0,30 | 0,04 |

Dagegen wechselt der Dichtigkeitszustand der einzelnen Schichten ziemlich stark, und es ist daher die Menge der in einem bestimmten Vol. vorhandenen Nährstoffe je nach der Schicht sehr verschieden.

Den gröfsten Teil der nordwestdeutschen Hochmoore machen die Flächen aus, welche seither durch Brennkultur ausgenutzt, jetzt wieder mit Heide bewachsen sind, oder in jüngster Zeit totgebrannt, jetzt noch ohne jede Vegetation da liegen. Wie alle diese Flächen am schnellsten mit Hilfe von kalkreichen Materialien und Kunstdünger in Kultur zu bringen seien, ist eine der wichtigsten Aufgaben der der Leitung des Vf's. unterstehenden Moorversuchsstation. Die Versuche zeigen, dafs auf derartigem Moore selbst eine starke Düngung mit Kunstdünger höchst unbefriedigende Erträge liefert, wenn nicht eine Kalkung oder Mergelung vorhergegangen ist, andererseits zeigen dieselben, wie verhängnisvoll das Fehlen eines der Nährstoffe Kali und Stickstoff auf den Ertrag einwirkt. Merkwürdig ist dagegen das Verhalten der Phosphorsäure. Während nämlich auf früher gebrannten, vor Beginn des Versuches wieder mit Heide bezogenen Flächen schon die kleinste Phosphorsäuregabe eine starke Wirkung äufserte, versagte sie auf den vor dem Versuche noch in Brennkultur befindlichen, nie gedüngten Feldern fast ganz. Wenn es also nach den bisherigen Erfahrungen auch die Regel sein mufs, Hochmoorböden, welche mit Kunstdünger bewirtschaftet werden sollen, vorher zu kalken oder zu mergeln, so kann es unter Umständen doch zweckmäfsig sein, schon vor der Kalkung auf denselben eine Frucht anzubauen. Hierauf bezügliche Versuche lassen erkennen, dafs manche Früchte, wie Mais, allerdings nur bei sehr starker N-Düngung, Lein, Serradella, ferner Sommerroggen, sowie mit einiger Aussicht auf annehmbare Erträge auch Hafer, bei Düngung mit sog. künstlichen Düngemitteln auf ungekalktem Hochmoorboden gebaut werden können, wenn auch die meisten dieser Früchte auf gekalktem und gemergeltem Boden gröfsere und sichere Ernten versprechen.

Alle diese Versuche waren auf nicht ausgetorftem und nicht besandetem Hochmoorboden ausgeführt worden. Bei den grofsen, sehr tiefgründigen Hochmooren des nordwestlichen Deutschlands verbietet sich diese Behandlung aus naheliegenden Gründen von selbst. Dafs trotzdem auf diesem Boden eine grofse Anzahl wertvoller Früchte gut gedeiht, beweisen die auf demselben angestellten Versuche. Wo Besandung möglich ist, ist dieselbe dringend zu empfehlen. Versuche, auf dem rohen unzers. Moortorfboden Rimpau'sche Sanddeckkulturen auszuführen, sind fehlgeschlagen, dagegen gelang diese Kultur, wenn das Land durch vorhergegangene Mergelung und Düngung mit Stalldünger bis zu einem gewissen Grade zers. war. Eine grofse Anzahl von Messungen, welche F. Seyfert ausgeführt hat, beweisen den Einfluſs des Bedeckens und des Mischens der Moorböden mit Sand auf die Ver-

dunstungs- und Temperaturverhältnisse. (Mitt. d. Ver. z. Förd. der Moorkultur; (Bied. 18. 668—80. Okt. 89.) SACHSSE.

**P. P. Dehérain**, *Über die Erschöpfung des Bodens durch die Kultur ohne Dünger.* Im Jahre 1875 wurden zu Grignon einige Parzellen eingerichtet, welche seit dieser Zeit bis jetzt ohne Dünger geblieben sind. Im Jahre 1887 wurden von zwei dieser Parzellen 13 900, bez. 10 100 kg Rüben geerntet, während die Ernte von den normal gedüngten Parzellen 35 000—40 000 kg betrug. Drückt sich nun dieser Mangel auch im Boden aus? Es wurden zunächst Phosphorsäure- und Kalibestimmungen im Boden gemacht; wonach 1 kg an $P_2O_5$ total und assimilierbar (d. h. in Essigsäure l.) und an Kali (in Königswasser l.) enthielt:

| | $P_2O_5$ total | $P_2O_5$ assimil. | $K_2O$ |
|---|---|---|---|
| gedüngt . . . . . | 1,53 g | 0,34 g | 1,17 g |
| seit 1875 nicht gedüngt | 1,02 g | 0,12 g | 0,99 g |
| desgl. . . . . | 1,04 g | 0,15 g | 0,91 g |

Die Unterschiede sind also minimale, und man würde um so weniger berechtigt sein, die Unfruchtbarkeit der beiden letzten Parzellen auf den Mangel an $P_2O_5$ und $K_2O$ zu schieben, als auch die Zufuhr beider Stoffe zu Kulturen von Klee sich ohne Einfluſs zeigte. Man ging nun weiter zur Bestimmung des N und des C der organischen Substanzen. 1 kg Erde enthielt an:

| | Stickstoff | | | Kohlenstoff | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1878 | 1888 | Differenz | 1878 | 1888 | Differenz |
| Ohne Düngung | 1,67 | 1,48 | —0,19 | 15,19 | 7,30 | —7,89 |
| Desgl. | 1,74 | 1,50 | —0,21 | 16,30 | 7,30 | —9,00 |
| Gedüngt | 2,00 | 1,90 | —0,10 | 15,20 | 16,10 | +0,9 |
| Desgl. | 2,00 | 1,86 | —0,14 | 16,6 | 16,0 | —0,6 |

Das einzige Element, dessen Schwinden die Analyse in gröſserer Menge nachweist, ist also der Kohlenstoff, und mit der Verminderung des Humus bringt Vf. die Verminderung der Ernte in Zusammenhang. Wie kann nun der Humus wirken: 1. dadurch, daſs er Feuchtigkeit im Boden zurückhält, 2. dadurch, daſs er eine Quelle für Nitrate und $CO_2$ ist, welche letztere ein Lösungsmittel für Phosphate wird, 3. dadurch, daſs er nach der Meinung einiger direkt als Nahrungsmittel aufgenommen wird. Vf. prüft nun, wie weit nach diesen drei Beziehungen das Schwinden des Humus von Einfluſs auf den Ernteertrag gewesen sein kann. Was die Feuchtigkeit anlangt, so findet Vf., daſs die Unterschiede zwischen den humusarmen und reichen Erden nicht groſs genug sind, um die Unfruchtbarkeit der ersteren, die Fruchtbarkeit der letzteren zu erklären. Auch in bezug auf Nitrate und den $CO_2$-Gehalt der Bodenatmosphäre sind keine durchgreifenden Unterschiede vorhanden, und man muſs daher auf die dritte Hypothese zurückkommen, daſs die organische Substanz direkt als Nahrungsmittel dienen könne.

Um diese Annahme zu stützen, teilt Vf. noch einen Vers. mit, bei welchem Rüben in humusarmem und -reichem Boden gezogen wurden, der in den beiden Fällen reichlich mit N und Mineralstoffen versehen wurde. Der Vers. wurde in je einem Topf angestellt, welcher von jedem Boden 30 kg enthielt. Die Rüben wurden in jedem Topf bis auf eine verzogen, und schon die jungen Rüben zeigten einen bedeutenden Unterschied zu Gunsten humusreich. Am 25. Oktober wurden die beiden letzten Rüben der Töpfe geerntet und ergaben für die an organischer Substanz reiche (I) und die an derselben arme Erde (II) folgende Resultate:

| | I | II |
|---|---|---|
| Gewicht der ganzen Pflanze | 730,0 g | 165 g |
| Gewicht der Wurzel | 410,0 „ | 92 „ |
| Zucker in 100 Saft | 15,04 „ | 11,11 g |
| Zucker in der ganzen Wurzel | 61,60 „ | 10,12 „ |

Reichliche Bewässerung und reichliche Mineralstoffnahrung sind also unzureichend, um in einem an Humus armen Boden die normale Entwickelung der Rübe hervorzurufen (Cr. **109**. 781—85. [25/11.* 89.].) SACHSSE.

**Th. Schlösing**, *Über die Nitrifikation des Ammoniaks.* In einer früheren Mitteilung (**89**. II. 771) hat Vf. nachgewiesen, daſs die Nitrifikation des Ammoniaks im Ackerboden sich ohne Verlust von Stickstoff vollzieht. Dies ist indes nicht mehr der Fall, wenn man die Menge des Ammoniumcarbonats beträchtlich erhöht. Die beiden folgenden Verss., bei welchen 200 g Erde die unter I genannten N-Mengen in Form von Ammoniumcarbonat erhielten, zeigen den Verlust, und zwar unter II absolut, unter III prozentisch:

| I | II | III |
|---|---|---|
| 209,4 mg | 7,2 mg | 3,4 |
| 370,9 „ | 32,5 „ | 8,7 |

Diese N-Verluste sind beträchtlich, indes darf man nicht vergessen, daſs die Ammoniakgaben auch praktisch unerhört sind, denn sie entsprechen etwa Gaben von 4000 und 7000 kg pro ha. Immerhin ist es schon vom theoretischen Gesichtspunkte wünschenswert den Ursachen dieses veränderten Verhaltens nachzuforschen. Vf. hat früher in Gemeinschaft mit MÜNTZ nachgewiesen, daſs die Salpetersäure, das einzige Prod. der Nitrifikation unter günstigen Umständen, unter anderen Umständen, z. B. wenn die Atmosphäre nicht hinreichend O-haltig, oder die Temperatur zu niedrig ist, von salpetriger Säure begleitet wird, und in der That fanden sich Spuren der letzteren auch in der Erde nach Vollendung der obigen Verss. Ob zwischen der Erscheinung der Nitrite und dem N-Verluste ein Zusammenhang bestünde, sollten die folgenden Verss. entscheiden.

Von reinem salpetrigsaurem Kalk wurde zunächst eine Menge, welche 333 mg salpetriger Säure entsprach, mit 200 g feuchter Erde gemischt und das Gemenge unter einer groſsen Glocke bei 15° sich selbst überlassen. Nach 3 Monaten war in der Erde etwas mehr als die Hälfte des Nitrits noch vorhanden, woraus hervorgeht, daſs die Umwandlung von Nitriten in Nitrate eine beträchtliche Zeit beansprucht. Bei einem zweiten Vers. wurde dieselbe Menge Nitrit mit 562,4 mg Ammoniumsulfat vermischt und das Gemenge zu 200 g Erde gefügt. Den Erfolg des Vers. nach 42 Tagen zeigt der folgende Vergleich zwischen dem Ammoniak- (I), dem Nitrit- (II) und dem Nitratstickstoff (III) zu Anfang und zu Ende:

| | I | II | III |
|---|---|---|---|
| Zu Anfang | 119,3 mg | 122,6 mg | 7,5 mg |
| Zu Ende | 63,5 „ | 7,0 „ | 152,5 „ |
| Verschwunden | 55,8 mg | 115,6 mg | Gebildet 145,0 mg |

Dabei hatten sich gleichzeitig 14,2 mg N frei entwickelt. Man sieht aus diesen Zahlen erstlich, daſs die Gegenwart des Nitrits eine beträchtliche N-Entwickelung unter Verhältnissen veranlaſst hat, unter denen nach früheren Verss. das Ammoniumsulfat allein keinen N entwickelt, und zweitens daſs die Gegenwart des Nitrits die Nitrifikation verzögert hat, denn in 42 Tagen sind nur 55,8 mg Ammoniakstickstoff verschwunden, während ohne Nitrit die ganze Menge von 119,3 mg in etwa 20 Tagen nitrifiziert sein würde.

Bei dem dritten Vers. wurde wiederum dieselbe Menge Nitrit mit 200 g Erde

gemischt. Der Vergleich zwischen den drei Stickstoffformen (dieselben in gleicher Reihenfolge wie oben) ergab:

| | I | II | III |
|---|---|---|---|
| Zu Anfang | 0,9 mg | 122,6 mg | 7,5 mg |
| Zu Ende | 7,2 „ | 31,3 „ | 104,6 „ |
| | Gebildet 6,3 mg | Verschwunden 91,3 mg | Gebildet 97,1 mg |

wobei gleichzeitig sich 8,7 mg N frei entwickelt hatten. Es ist also $NH_3$ neu gebildet worden unter Verhältnissen, wo man eher das Verschwinden der geringen anfänglichen Menge hätte erwarten müssen.

Aus den Vers. folgt also, daſs die Nitrite nicht allein Prodd. einer gehemmten und unvollständigen Nitrifikation sind, sondern daſs sie auch selbst ein Hindernis für die normale Arbeit der Nitrifikationsfermente bilden, und daſs sie aufserdem eine Entwickelung von freiem N veranlassen. (Cr. **109**. 883—87. [9/12.* 89.].) Sachsse.

**Regensbogen**, *Vergiftung von Pferden durch Leinsamenmehl.* Nach der Unters. von Eidam enthielt das Leinfuttermehl aufser anderen fremden Bestandteilen Hanfsamen und namentlich die Schalen von Ricinussamen. In einem Stalle erkrankten 35 Pferde, welche etwa 120—200 g pro Kopf Leinsamenmehl erhalten hatten. Vf. beschreibt die Symptome der Erkrankung. Die Sektion ergab eine heftige Entzündung der Magenschleimhaut, Gehirnhyperämie und Gehirnödem als hervorragendste Erscheinungen. Das Gift hat demnach entzündungserregend auf den Anfangsteil der Verdauungswege eingewirkt und eine ganz spezifische Wirkung auf das Rückenmark, besonders auf das verlängerte Mark und die Bauchnerven geäufsert und in hochgradigen Fällen den Tod der Tiere durch Gehirn- und Lungenlähmung herbeigeführt. (Landw. 1888. 603; Bied **18**. 687—88. Oktober 89.) Sachsse.

## Analytische Chemie.

**L. Prunier**, *Gleichzeitige Bestimmung von Schwefel und Kohlenstoff in organischen Verbindungen.* Man verwendet reines krystallisiertes Permanganat. Dasselbe wird mit der zu analysierenden Substanz in dem Verhältnisse von 80 bis 100 auf 1 innig gemischt und dann das Gemisch in einem gewöhnlichen Verbrennungsrohre verbrannt. Die sich entwickelnden Gase leitet man durch eine Lsg. von Permanganat und endlich von Barytwasser, welches sich indessen bei regelmäfsigem Verlaufe der Operation nicht trüben darf, weil der C und der S vollständig entweder in dem Verbrennungsrohre oder in der Permanganatlsg. bleiben. Der Inhalt des ersteren wird mit W. behandelt, wobei aller S in die wss. Lsg. geht. Man filtriert dieselbe durch Asbest, um einen reichlichen Nd. von Manganoxyden zu entfernen, welcher häufig etwas C zurückhält. In der Hälfte der filtrierten Fl. bestimmt man in gewöhnlicher Weise den S als Ba-Sulfat, nachdem man die Fl. mit HCl angesäuert und entfärbt hat. Die andere Hälfte der Fl. und der gesamte, auf dem Asbestfilter bleibende Rückstand dienen zur Bestimmung des C. Letzterer findet sich in der Fl. nicht vollständig als $CO_2$, sondern zum Teil noch in organischer Form. Es ist also notwendig, diese zweite Hälfte der Fl. bei Ggw. von Permanganat längere Zeit mit Schwefelsäure zu kochen und die sich entwickelnde $CO_2$ in gewöhnlicher Weise aufzufangen. Einer gleichen Behandlung unterwirft man auch den unl. Rückstand. (Cr. **109**. 904—6. [9/12.* 89.].) Sachsse.

**W. M. Burton**, *Schnelle Methode zur Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen.* Vf. wendet die Sauer'sche Methode der Verbrennung im Sauerstoffstrome an, oxydiert aber die gebildete $SO_2$ nicht mit Bromw., sondern fängt sie in titrierter Kalilauge auf und titriert deren Überschufs mit $H_2SO_4$ zurück unter Anwendung von Tropaeolin OO als Indikator, welches gegen $CO_2$ und gegen Alkalisulfite unempfindlich ist. Das Alkali befindet sich in der Flasche C, welche mit Absorptionskugeln versehen ist, E ist mit einem Aspirator verbunden, wodurch ver-

hindert wird, daſs in der Röhre Überdruck herrscht, welcher das Glas auftreiben würde. Das W. in D dient nur, um die Stärke des Luftdruckes an dem Sicherheitsrohr erkennen zu können. Im übrigen erfolgt die Verbrennung ganz nach SAUER (ZA. **12**. 32 und 178); nach deren Beendigung wird das Verbrennungsrohr und das

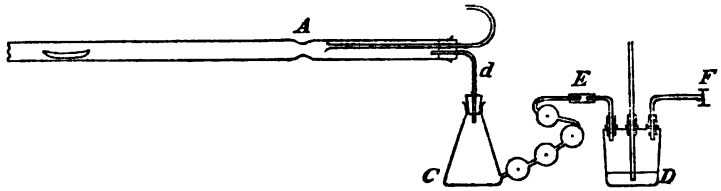



Fig. 19.

Eintrittsrohr für den Sauerstoff mit W. ausgespült, und die Gesamtfl. wird in C titriert. Natürlich dürfen Halogene, Phosphor, Arsen (und Metalle) nicht in der zu untersuchenden Verb. enthalten sein. Die Beleganalysen lieferten Zahlen, die von den theoretischen oder nach CARIUS ermittelten nur um einige $^1/_{100}$ % abwichen. (AmCh. **11**. 472—74. CLEVELAND.) BODLÄNDER.

**G. A. Le Roy**, *Nachweis von freiem Chlor in der Salzsäure.* KUPFERSCHLÄGER hat vor kurzem (**89**. II. 510) die dazu dienenden Mittel besprochen, weshalb Vf. zur Vervollständigung der von jenem gemachten Angaben noch hervorhebt, daſs auch das Diphenylamin zu diesem Zwecke sehr geeignet ist. Eine Spur von freiem Cl enthaltende HCl nimmt mit einigen Körnchen Diphenylamin je nach der Menge eine stärkere oder geringere Blaufärbung an. (BPar. [3]. **2**. 729. 5/12. 89.) SACHSSE.

**M. A. v. Reis**, *Über Phosphorbestimmungen mit der Götz'schen Schleudermaschine.* Zur Prüfung der von GÖTZ (**87**. 260) angegebenen Methode der Phosphorbestimmung, bei welcher das Volum des Nds. von Ammoniumphosphormolybdat, nachdem derselbe der Schleuderkraft unterworfen ist, gemessen wird (vgl. auch UKENA **87**. 873 und BORMANN **90**. I. 144), hat Vf. zahlreiche Versuche über die Bedingungen angestellt, von denen das Volum des Nds. beeinfluſst wird. Bei Erhöhung der Säuremenge vermindert sich das Volum des Nds. bis zu einem Gehalt von 25% $HNO_3$; eine Steigerung der Säuremenge über diesen Punkt hinaus ist, sofern nicht durch zu viel Säure der Nd. zers. wird, ohne Einfluſs. Zunahme des *Ammoniumnitrats* bis zu einem Gehalt von 27% vergröſsert das Volum des Nds. und ist über jenen Punkt hinaus einfluſslos. Gleich schädlich wirkt eine zu kleine, wie eine zu groſse Menge *Molybdänsäure;* in ersterem Falle findet unregelmäſsige Ausscheidung, in letzterem Mitausscheidung von Molybdänsäure statt. Bei Untersuchung des gleichzeitigen Einflusses von Säure und Ammoniumnitrat ergab Zunahme beider Vergröſserung des Volums des Niederschlags; je mehr Säure durch Eindampfen verloren geht bei gleichbleibender Menge an Nitrat, also steigendem %-Gehalt, um so gröſser wird das Volum des Nds. Die Verdünnung mit W. bewirkt Verringerung des Volums, die Resultate werden aber gleichmäſsiger; auch die in der Lsg. enthaltene Metallmenge übt einen Einfluſs auf das Volum aus. Der Gehalt der Proben an Kohlenstoff ist auf das Resultat ohne Einfluſs, da derselbe durch die Oxydation mit Permanganat zerstört wird. Um von allen störenden Einflüssen des Gehalts der Fl. an den einzelnen Reagenzien möglichst unabhängig sein und immer genau unter den gleichen Bedingungen arbeiten zu können, löst man 3,5 g Eisen in 50 ccm $HNO_3$ vom D. 1,2, oxydiert mit 5 ccm einer 2%igen Permanganatlsg, löst das ausgeschiedene Mangansuperoxyd durch Zusatz von 2 ccm einer 25%igen Lsg. von neutralem Kaliumoxalat, versetzt mit 80 ccm einer verdünnten Lsg. von Ammonnitrat (1000 g in 1000 ccm W.

gelöst, davon 800 ccm mit 200 ccm konz. $NH_3$-Lsg. und 3000 ccm W. versetzt) und fällt kochend mit 25 ccm Molybdänlsg. (300 g Ammoniummolybdat zu 1 Liter gelöst u. mit 1 Liter $HNO_3$, D. 1,4 gemischt). Nach dem Zusatz der Molybdänlsg. nimmt man das Becherglas sofort von der Flamme, schwenkt um und läfst 10 Minuten stehen. Dann hebert man die klare Fl. ab u. spült den Nd. mit W. in die Schleudergefäfse. Man schleudert eine Minute lang mit 1000 Umdrehungen in der Minute. Zum Ebenen der Ablesungsfläche ist nur ein vorsichtiges Aufklopfen der Schätzungsröhrchen erforderlich. Man kann mit einem Gehilfen 26 Proben in $2^1/_2$ Stunden erledigen, eine Doppelprobe in 26 Minuten. Die Resultate zeigten für Thomasflufseisen Werte, die höchstens um 0,008 % von den quantitativ ermittelten abweichen; bei Roheisen, Bessemerflufseisen und Martinflufseisen erreichten die Differenzen nur ausnahmsweise einen Gehalt von 0,1 % u. betrugen durchschnittlich 0,05 %. Bei vorheriger Abscheidung des $SiO_2$ erhält man Werte, die um etwa 0,05 % niedriger sind, als wenn man die Ausscheidung unterläfst. Eine gewisse, aber bei gleichmäfsigen Arbeiten annähernd der Menge des Ammoniumphosphormolybdats proportionale Menge kieselmolybdänsauren Ammons, scheidet sich mit aus, kann aber vernachlässigt werden. Nur wenn man die Fl. länger, als durch die Arbeit bedingt ist, stehen läfst, vermehrt sich die Menge der in Verb. mit Molybdänsäure ausgeschiedenen Kieselsäure. (St. **9**. 1025—30.) BODLÄNDER.

**Gustav Weifsmann**, *Bestimmung des Phosphors im Roheisen, Stahl etc.* Vf. beschreibt die Methode von v. REIS (**88**. 134) mit einigen Modifikationen u. Angabe der Bereitung der notwendigen Reagenzien. 5 g der Probesubstanz werden mit 30 bis 40 ccm verd. Salpetersäure (1 : 5) versetzt und so lange erhitzt, bis die Gasentwickelung vorüber ist, sodann 30—40 ccm konz. Salpetersäure (D. 1,41) zugegeben u. nach erfolgter Auflösung zwei- bis dreimal mit je 5 ccm Permanganat (15 g im Liter) behandelt, bis der braune Nd. von Manganhyperoxyd erscheint. Nach kurzem Erkalten wird vorsichtig mit $H_2O_2$ reduziert, die erkaltete Lsg. auf 250 ccm gebracht, durch ein trockenes Faltenfilter abfiltriert und 100 ccm herauspipettiert. Je nachdem das Probegut weniger oder mehr phosphorreich ist, giebt man zur vorgewärmten Lösung 50—100 ccm Molybdänreagens, erwärmt im Wasserbade auf 80—90° eine Stunde lang und filtriert nach Abkühlung. Den gelben Nd. wäscht man hierauf mit einer verd. Lsg. von molybdänsaurem Ammon (1 : 1) drei- bis viermal aus u. bringt ihn schliefslich auf das Filter, woselbst er mit verd. Ammonlsg. (1 : 6) behandelt wird. Nach vollständiger Lsg. hat man eine Flüssigkeitsmenge von ca. 50—60 ccm, zu welcher man nun 10—15 ccm Magnesiamixtur tropfenweise unter Umrühren zufügt. Den Nd. läfst man zwei Stunden lang ruhig stehen, filtriert alsdann, wäscht fünf- bis sechsmal mit verd. Ammon (1 : 6) aus, trocknet, glüht und wägt. Das ganze Verfahren beansprucht 4—5 Stunden Zeit u. liefert genaue Resultate. Handelt es sich um eine beiläufige Ermittelung des P, so kommt man nach MEINECKE (**88**. 420) viel rascher zum Ziel, wenn man den gelben Nd. erst mit 10%iger Lsg. von salpetersaurem Ammon, dann mit W. auswäscht und durch schwaches Glühen in Molybdän-Phosphormolybdat, $Mo_{24}O_{85}P_2O_5$, umwandelt. Gute Resultate liefert auch das Verfahren von SHIMER (**88**. 1496) u. gestattet aufserdem noch die gleichzeitige Bestimmung des Si in derselben Probesubstanz.

Zur Bereitung des Molybdänreagens a) aus molybdänsaurem Ammon werden 650 g dieses Salzes fein zerrieben und allmählich in ein Gemisch von 750 ccm $NH_3$ (D. 0,91) und 1200 ccm W. eingetragen. Nach erfolgter Lsg. wird filtriert und das Filtrat in ein Gemisch von 2500 ccm Salpetersäure (D. 1,41) und 4 l W. unter Umrühren eingegossen. Nach 2—3 Tagen wird die klare Lsg. abgezogen. 10 ccm derselben fällen 0,004 g P. b) aus Molybdänsäure. 500 g derselben werden in 1 l $NH_3$ (D. 0,91) und 1100 ccm W. gelöst, die Lsg. in ein Gemisch von 2500 ccm Salpetersäure und 4 l W. gegossen und nach 2—3 Tagen abgezogen. Zur Bereitung der

Magnesiamixtur werden 160 g $MgCl_2 + 6H_2O$ und 200 g $NH_4Cl$ in $2^1/_2$ l W. gelöst und zur Lsg. 500 ccm $NH_3$ unter Umrühren zugesetzt. Das Reagens wird nach einigen Stunden filtriert. 10 ccm fällen 0,04 g P. (ChZ. **13**. 1604—5. 4/12. 89.) SACHSSE.

**George Craig**, *Bestimmung der Kieselsäure und Analyse der Kieselsäure enthaltenden Stoffe.* Vf. verwirft die Bestimmung der Kieselsäure durch Aufschliefsen mit Natriumcarbonat u. Eindampfen mit HCl und giebt ohne Beleg an, dafs man dabei nur 97,5% der vorhandenen $SiO_2$ erhält; auch sei die grofse Anzahl der zum Aufschliefsen erforderlichen Salze schädlich für den weiteren Gang der Analyse, weil das Glas durch dieselben angegriffen werde. Besser sei es, die Silikate durch HF und $H_2SO_4$ aufzuschliefsen, für welche Operation Vf. eine in nichts von der üblichen abweichende Methode anzugeben für nötig hält. (ChN. **60**. 227.) BODLÄNDER.

**Clerc**, *Bestimmung des Siliciums im Roh- und Spiegeleisen.* Man bringt ein Gramm des möglichst fein pulverisierten Metalles in einen Glaskolben von 350 bis 400 ccm, fügt dazu 15—20 ccm W., 8—10 ccm reines Brom, dann ungefähr 75 ccm reine HCl und erhitzt im Sandbade auf ungefähr 100°. Bei dieser Temperatur reagiert das Brom lebhaft auf das Metall und oxydiert das Silicium; die HCl l. Eisen und Mangan. Läfst man die Erhitzung andauern, bis das Volum der Fl. auf 40 bis 50 ccm reduziert ist, so ist der Prozefs in der Regel vollendet. Der Rückstand von fein verteilter Kohle und Kieselsäure ist bedeutend leichter als das unangegriffene Metall, und daran kann man leicht die Beendigung der Zers. erkennen. Man verdünnt mit 200—300 ccm h. W., filtriert sofort und verascht, wobei sich die Kieselsäure ganz rein erweist. Die Fehler betragen nicht mehr als 0,001—0,002 %. (C. r. de la Soc. de l'industrie minérale. **1889**. 107. Juli; Ö. **37**. 533—34.) BODLÄNDER.

**J. S. C. Wells** und **H. T. Vulte**, *Trennung und Erkennung von Al, Cr, Fe, Co, Ni, Mn, Zn, Ba, Ca, Sr, Mg in Gegenwart von Phosphor-, Arsen-, Oxal-, Bor-, Kiesel-, Fluorwasserstoff-, Essig-, Weinsäure und organischen Stoffen.* Man prüft in einem Teil der Lsg., nachdem man mit $HNO_3$ angesäuert hat, mittels molybdänsauren Ammons auf Phosphorsäure, Arsensäure u. Kieselsäure, dampft einen anderen Teil mit $H_2SO_4$ ein, wobei die organischen Substanzen verkohlen. Alle Säuren, aufser Phosphor-, Bor- und Arsensäure, lassen sich bei Abdampfen mit $HNO_3$ und Glühen des Rückstandes entfernen. Arsensäure wird mit $H_2S$ gefällt, Borate lassen sich aus dem geglühten Rückstand mit Salmiaklsg. ausziehen. Die Lsg., welche nur noch die Sesquioxyde und alkalischen Erden neben Phosphorsäure enthält, fällt man mit $NH_3$ und Schwefelammon, scheidet Nickel und Kobalt durch Behandlung mit HCl vom D. 1,05 ab, entfernt aus der Lsg. in HCl durch Kochen $H_2S$, setzt $Na_2CO_3$ u. Brom zu, kocht, bis dessen Überschufs verjagt, und alles Chrom oxydiert ist, und filtriert. Das Chrom geht als Chromat in Lsg., der Nd. wird in möglichst wenig HCl gelöst, die Lsg. wird mit Eisenchlorid versetzt, mit $Na_2CO_3$ neutralisiert und nach Zusatz von Natriumacetat gekocht. Eisen und Thonerde werden als Phosphate und basische Acetate gefällt, Zink und Mangan werden aus der Lsg. durch Zusatz von $NH_3$, Salmiak und Schwefelammon gefällt u. durch Behandlung mit Essigsäure, wobei nur Mangansulfid in Lsg. geht, getrennt. Die alk. Erden bleiben in Lösung u. werden wie gewöhnlich bestimmt. (Anl. **14**. 188; ZAng. **1889**. 681—83.) BODL.

**W. Minor**, *Eisenoxydhydrat als Indikator bei der volumetrischen Zinkbestimmung mittels Schwefelnatrium.* Das Eisenoxydhydrat mufs frisch gefällt sein, weil man bei solchem, welches schon einige Tage selbst in gut verschlossenem Gefäfse gestanden hat, 0,5—1 ccm Schwefelnatriumlsg. im Überschufs zusetzen mufs, um die Endrk. zu erhalten, während bei frisch gefälltem 2 Tropfen genügen. Das Eisenoxydhydrat fällt man am besten mit $NH_3$ aus Eisenchlorid, welches durch Oxydation von Eisendoppelsalz erhalten ist, während man bei Anwendung käuflichen Ferrichlorids oder -nitrats dieselben Beobachtungen macht wie bei Verwendung älteren Ferrihydroxyds. (ChZ. **13**. 1566.) BODLÄNDER.

Schlufs der Redaktion: den 7. Januar 1890.

# Chemisches Central-Blatt.

1890 Band I. No. 5. 29. Januar.


## Übersichten.

### Organische Chemie.

**Naphtalin und seine Derivate; von Julius Wagner.** (Schluſs von S. 6).

10. Stickstoffhaltige Naphtalinderivate. CLEVE lieſs Chlor (87. 1041) auf Acet-$\beta$-naphtylamin wirken. Das Chlor trat an der benachbarten $\alpha$-Stelle ein, MORAWSKI u. GLAESER (88. 1002) beschrieben die Salze und Naphtalide der Citraconsäure, FRIEDLÄNDER u. WELMANS (88. 1615) Dimethyl- u. Diäthylnaphtylamin, RUEFF das $\beta$-Dinaphtyl-p-phenylendiamin, HEIM die Nitroderivate des Phenyl-$\beta$-naphtylamins, GÖTTIG und NIETZKI das $\beta$-$\alpha$-Azonaphtalin, KYM Thioderivate des $\beta$-Dinaphtylamins, wie sie durch Einw. von Chlorschwefel enstehen.

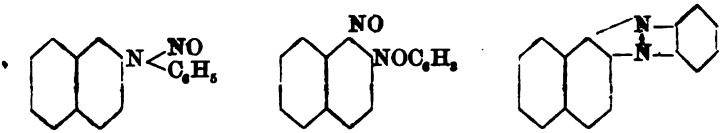
Bemerkenswert erscheint die von MELDOLA (88. 406) ausgeführte Ersetzung der Amidogruppe durch den Acetylrest. Derselbe Autor hat mehrfache Unterss. über Azoverbb. der Naphtalinreihe ausgeführt (88. 625; 89. I. 345), aus den bei Azonaphtolen erhaltenen Resultaten leitet er die Vierwertigkeit des Sauerstoffs ab (89. I. 74). JACOBSON lieſs $CS_2$ auf Benzolazo-$\beta$-naphtol einwirken (88. 405), es entstand Thiocarbamidonaphtol $C_{10}H_6{<}^{O}_{N}{>}C.SH$ u. Carbanilamidonaphtol $C_{10}H_6{<}^{O}_{N}{>}CNH.C_6H_5$. Vf. schlieſst daraus, daſs eine wahre Azoverb. vorliegt.

Auch über Diamidonaphtaline liegen einige Mitteilungen vor. Sie (LANGE, 88. 1082) oder ihre alkylierten (ANNAHEIM, 87. 796) Derivate können aus Dioxynaphtalinen durch Einw. von $NH_3$ oder Anilinbasen gewonnen werden; ein neues Diamidonaphtalin (1,3) erhielt URBAN aus Dinitro-$\alpha$-naphtylamin.

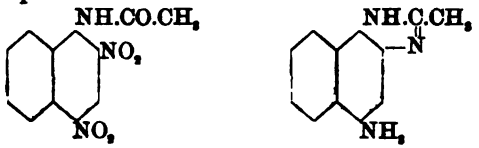
Während o-Diamine mit Phenanthrenchinon Azine bilden, ist dies beim peri-Naphtylendiamin (1,8) nicht der Fall. HINSBERG (89. I. 585) erklärt dies mit der Abneigung gegen die Bildung eines siebengliederigen Ringes.

Über Nitrosamine haben FISCHER und HEPP berichtet, nach ihnen lagert sich die $\alpha$-Verb. in die p-Nitrosoverb. um, das $\beta$-Äthylnitrosamin liefert eine Äthenylbase (87. 860).

Beim Phenyl-$\alpha$-nitrosamin tritt die Nitrosogruppe ebenfalls in die benachbarte $\alpha$-Stelle; auch hier findet Wasserabspaltung statt, und es entsteht Naphtophenazin (87. 1351.)



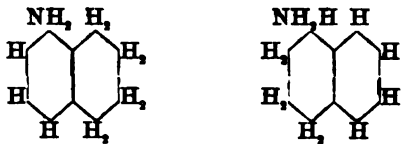
Eine ähnliche leichte Bildung einer Anhydrobase haben MELDOLA und STREATFIELD (87. 1355) beobachtet, Dinitro-$\alpha$-acetnaphtalid geht bei der Reduktion direkt in Äthenyltriamidonaphtalin über:



Bei der ungemeinen Wichtigkeit der Azofarbstoffe der Naphtalinreihe ist das Verfahren von WITT (89. I. 256) von Bedeutung, welches erlaubt, die Azofarbstoffe durch Reduktion an der Bindungsstelle der beiden Stickstoffatome zu spalten u. so die Komponenten zu erhalten.

Weitaus die umfangreichsten Unterss. über Naphtylamine hat BAMBERGER (89. I. 630 dort weitere Litteraturnachweise) mit einer Anzahl seiner Schüler ausgeführt. Durch Reduktion der Naphtylamine selbst und zahlreicher ihrer alkylierten Derivate sind Tetrahydroverbb. gewonnen worden. Stets werden alle vier Wasserstoffatome von einem Ringe aufgenommen, doch kann sowohl der amidierte Ring, als der nichtamidierte reduziert werden. Im allgemeinen treten die H-Atome in $\alpha$-Naphtylaminen stets an den nichtsubstituierten Ring, bei $\beta$-Naphtylaminen aber sowohl an den substituierten, als an den nichtsubstituierten; es bilden sich also aus $\beta$-Verb. stets zwei hydrierte Verbb.

Je nachdem nun der amidierte oder der nichtamidierte Ring hydriert wurde, entstehen ganz verschiedenartige Verbb. Im zweiten Falle ähneln die Verbb. ganz den Basen, aus denen sie entstanden, im ersten Falle haben die neuen Basen den Charakter der aliphatischen Amine. Deshalb werden sie als „alicyclische", die ersteren als „aromatische" Tetrahydrobasen bezeichnet:



aromatisch(ar) alicyclisch(al)

Charakteristisch für die alicyclischen Basen ist also die im Ringe befindliche Gruppe $\rangle C\langle^{H}_{NH_2}$. Befindet sich diese Gruppe in $\beta$-Stelle, so wird sie Trägerin einer ganz spezifischen physiologischen Wirkung. (BAMBERGER und FIHLENE, 89. I. 631.)

11. Naphtole, Naphtochinone und Verwandtes. Die Sauerstoffverbb. des Naphtalins sind in der Berichtsperiode vielfach untersucht. WITT (88. 374) beschrieb $\alpha$-Oxynaphtylmethylketon, $OH.C_{10}H_6.CO.CH_3$, konnte aber keine entsprechende $\beta$-Verb. erhalten. SPICA (87. 66. 191) stellte Naphtoxyessigsäuren, $C_{10}H_7O.CH_2COOH$, aus den Naphtolen und Monochloressigsäuren dar; KRAFFT und SCHÖNHERR (89. I. 629) Thionaphtole. $C_{10}H_7SH$, ONUFROWICZ (89. I. 160) das $\beta$-Naphtolmonosulfid $(C_{10}H_6OH)_2S$, MEERSON (88. 452. 1906; 89. I. 585) beschrieb Diamidonaphtol u. Oximidonaphtol.

Die gechlorten Naphtole waren der Gegenstand von Unterss. von CLEE (88. 548), ARMSTRONG und ROSSITER (89. I. 794), ERDMANN (87. 1501) und ZINCKE (87. 958.

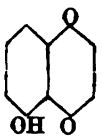
1462. 1041; **88**. 373; **89**. I. 675. 794; **89**. II. 83.) Der Arbeiten von ERDMANN und ZINCKE ist bereits an anderer Stelle dieser Übersicht (Seite 3) gedacht, CLEVE's und ARMSTRONG's Arbeiten betreffen die Ermittelung der Konstitution für durch Halogen- einw. entstehende Prodd. Erinnert sei hier noch an die Oxydation des $\beta$-Naphtols zu o-Zimmtcarbonsäure, $C_6H_4<^{COOH}_{CH:CH.COOH}$, (EHRLICH u. BENEDIKT, **88**. 1268; **89**. I. 717) u. o-Carboxyphenylglyoxylsäure, $C_6H_4<^{COOH}_{CO.COOH}$, (HENRIQUES, **88**. 855.)

Über Darst. von Dioxynaphtalinen durch Schmelzen von Sulfosäuren mit KHO machten CLAUS (**89**. I. 321. 675) u. EMMERT (**87**. 1355) Mitteilung, KOSTANECKI (**89**. II. 84) berichtet im Anschlusse an seine Arbeiten über beizenfärbende Farbstoffe (**89**. II. 85) über Nitronaphtoresorcin. Die Überführbarkeit der Dioxynaphtaline in Diamine ist bereits bei diesen erwähnt (S. 193).

Die Chinone des Naphtalins sind durch die mehrerwähnten ZINCKE'schen Arbeiten näher untersucht, außer auf die bereits S. 2 und oben genannten Mitteilungen ist hier noch auf **87**. 794. 1041; **88**. 38. 405. 1157. 1387 zu verweisen.

Im Anschlusse an diese Unters. stellte BRÖMME (**88**. 374) bromierte Naphtochinonoxime dar, auch untersuchte er das Verhalten der letzteren zu aromatischen Monaminen (**88**. 375). Es entstanden hierbei Verbb., wie $\beta$-Anilidonaphto-$\alpha$-chinon-$\alpha$-anilid, $C_{10}H_5(NHC_6H_5)^\beta O^\alpha(NC_6H_5)^\alpha$.

Als Oxynaphtochinon:



erkannte BERNTHSEN (**87**. 662) das Juglon und stellte es synthetisch durch Oxydation von $\gamma$-Dioxynaphtalin (1,8 oder 1,4) dar.

12. **Sulfosäuren des Naphtalins und seiner Derivate.** Diese Verbb. sind besonders Gegenstand des Studiums gewesen, teils der technischen Wichtigkeit halber, teils weil sie in verschiedenster Weise Gelegenheit zu Ortsbestimmungen bieten.

Zunächst mag daran erinnert werden, daß, sobald eine Sulfosäure eines Naphtols oder eines Naphtylamins ihrer Konstitution nach bekannt ist, damit auch die Konstitution der zugehörigen Naphtylamin- oder Naphtolsulfosäure, desgleichen der zugehörigen Halogen- und Nitro-naphtalin-sulfosäuren bekannt wird. Denn es können sowohl Naphtolsulfosäuren durch Ammoniak in Naphtylaminsulfosäuren, als umgekehrt diese in jene mit Hilfe der Diazoverb. oder zweckmäßiger durch Kochen der Hydrazinnaphtalinsulfosäuren umgewandelt werden:

$$C_{10}H_6<^{NH_2}_{SO_3H} \longrightarrow C_{10}H_6<^{NO=N}_{SO_3} > \longrightarrow C_{10}H_6<^{OH}_{SO_3H}$$

$$C_{10}H_6<^{NH_2}_{SO_3H} \longrightarrow C_{10}H_6<^{NH.NH_2}_{SO_3H} \longrightarrow C_{10}H_7<^{OH}_{SO_3H},$$

als auch die Amidogruppe der Naphtylaminsulfosäuren durch Halogene ersetzt werden. Nitrosulfosäuren werden in Amidosulfosäuren etc. übergeführt, aus deren bekannter Struktur auf die jener geschlossen wird. Die Konstitution irgend einer Sulfosäure kann nun auf verschiedene Weise ermittelt werden.

a) Alle Sulfosäuren gehen als Chloride mit $PCl_5$ und $PBr_5$ destilliert in Verbb. über, welche an Stelle der Sulfogruppe Cl oder Br enthalten. Gleichzeitig wird eine etwa vorhandene Hydroxyl- oder Amidogruppe durch das Halogen ersetzt. Es entstehen also aus den Sulfosäuren des Naphtols, Naphtylamins und gechlorten etc. Naphtalins dihalogensubstituierte Naphtaline, die leicht zu identifizieren sind.

Diesen Weg haben besonders skandinavische Forscher gewählt, um Halogennaphtalinsulfosäuren zu untersuchen, die sie z. Tl. aus Naphtylaminsulfosäuren nach SANDMEYER's Methode erhalten hatten, und für deren Konstitution sie hierdurch ebenfalls Beweise brachten. Hierbei ist noch zu erwähnen, daß die Halogennaphtalinsulfosäuren durch Erhitzen mit überhitztem Wasserdampf die Sulfogruppen verlieren

(vgl. hierzu MILLER, **87**. 118). Da alle Monohalogennaphtaline bekannt sind, kann also die Stellung des Halogens in den substituierten Sulfosäuren leicht hierdurch nachgewiesen werden, jedoch nur, ob das Halogen an $\alpha$- oder $\beta$-Stelle steht. (CLEVE, **87**. 226; **89**. I. 103; FORSLING, **87**. 225. 1145; **88**. 1506; **89**. II. 257; MAUZELIUS, **88**. 250; STALLARD, **87**. 1501.) In bemerkenswerter Weise hat ERDMANN in diese Untersuchungen eingegriffen, indem er (**88**. 107. 470) zeigte, daſs die Diazoverbb. durch $PCl_5$ schon bei niederer Temperatur in Chloride der Chlornaphtalinsulfosäuren übergehen, die noch unterhalb 130° in Dichlornaphtaline verwandelt werden.

$$C_{10}H_6{<}\begin{matrix}N:N\\SO_2\end{matrix}{>}O \longrightarrow C_{10}H_6{<}\begin{matrix}Cl\\SO_2Cl\end{matrix} \longrightarrow C_{10}H_6{<}\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}.$$

b) Falls Naphtol- oder Naphtylaminsulfosäuren vorliegen, kann man auch mit KHO schmelzen und das entstandene Dioxynaphtalin oxydieren. Die entstehenden Naphtochinone gestatten dann Schlüsse auf die Stellung der Substituenten, besonders wenn die des einen bekannt ist. Die Stellung der Sulfogruppe kann zuweilen dadurch bestimmt werden, daſs sie durch Schmelzen mit KHO durch Hydroxyl ersetzt wird und bekannte Naphtolderivate erzeugt werden, eventuell nach Elimination derselben (PFITZINGER u. DUISBERG, **89**. I. 428 bewiesen so durch Bild. von $\alpha$-Naphtol die $\alpha$-Stellung der Sulfogruppe in der BAYER'schen $\beta$-Naphtolsulfosäure).

Trennung der Sulfosäuren. Hierüber haben GREENE (**89**. I. 45. 584), der zur Trennung der Naphtylaminsulfosäuren sie vorher in Naphtolsulfosäuren überführt u. besonders BENDER Mitteilung gemacht. Dieser benutzt (**89**. II. 83) die Nitrosierbarkeit und die Fähigkeit, Azofarbstoffe zu geben, zur Analyse von Sulfurierungsgemengen; ferner die Thatsache, daſs beim Nitrieren die Sulfogruppen aus den Stellen des Moleküls verdrängt werden, welche sonst die Nitroso- oder Diazogruppe aufnehmen.

Umlagerung von Sulfosäuren. Hierüber liegen — neben Arbeiten von ARMSTRONG, welche besonders die Umlagerung von Naphtylschwefelsäuren, $C_{10}H_6{<}\begin{matrix}OSO_2H\\H\end{matrix}$, in eigentliche Sulfosäuren, $C_{10}H_6{<}\begin{matrix}OH\\SO_2H\end{matrix}$, betreffen — Versuche von BENDER vor (**89**. II. 83), welcher mit Hilfe seiner eben erwähnten analytischen Methode den Gang der Sulfurierung beim $\alpha$-Naphtol genau verfolgt hat. GREEN hat (**89**. I. 45. 584) vorgeschlagen, zur Trennung der isomeren $\beta$-Naphtylaminsulfosäuren diese zuerst in Naphtolsulfosäuren überzuführen.

---

## Apparate.

**Wilh. Thörner**, *Über einen einfachen Apparat zur schnellen Kontrolle des Ganges der Gasgeneratoren.* Für diese Kontrolle genügt es, die in dem Gase enthaltene $CO_2$ zu bestimmen. Der vom Vf. hierzu konstruierte Apparat ermöglicht eine häufige Wiederholung des Verfahrens. — Es liegt dabei die Thatsache zu Grunde, daſs man zu einem abgeschlossenen, bekannten Gasvolum soviel ccm Kali- oder Natronlösung flieſsen lassen kann, als ccm Kohlensäure in dem Gasgemisch enthalten sind, ohne daſs eine Veränderung des Gasdruckes eintreten wird. Die vorhandene Kohlensäure wird hier einfach von der Natron- oder Kalilauge absorbiert, und an Stelle der Kohlensäure treten genau ebensoviele ccm Natronlauge in den Gasballon ein. Wenn es nun gelingt, die so verbrauchten ccm Absorptionsflüssigkeit schnell und genau zu messen, so ist eine höchst einfache Bestimmung der Kohlensäure in Gasgemischen gegeben.

Zu seinen Verss. benutzte Vf. den in Fig. 20 (s. nächste Seite) dargestellten Apparat, der nach seiner Beschreibung folgendermaſsen eingerichtet ist. Das möglichst dickwandige, auf der Hütte geblasene Glaskölbchen *A* faſst, wenn es mit dem

gut eingeschliffenen Glasstopfen *S* verschlossen ist, genau 100 ccm bei 17° C. In diesen Glasstopfen sind die mit Glashähnen versehenen, kapillaren Zu- und Ableitungsröhren *C* und *B*, sowie die Hahnbürette *D D* direkt eingeschmolzen. Zweckmäfsig kann auch noch ein Thermometer mit eingeschmolzen sein, doch ist dies nicht durchaus notwendig. Die Bürette *D D*, welche unter dem Glashahn in eine dickwandige Kapillare ausgezogen ist, faſst 15—16 ccm Fl. und ist in $^1/_{10}$ ccm eingeteilt. Die ganze Höhe des Apparats miſst 370 mm, dieselbe kann jedoch, ohne der Genauigkeit des Ablesens Abbruch zu thun, noch wesentlich verringert werden, wodurch die Stabilität des Apparats gewinnt. Der Hals des Kölbchens *A* ist mit einem hölzernen, bequemen Handgriff, der in der Zeichnung fortgelassen, versehen, um während des Gebrauchs eine Erwärmung des Kölbchens durch die Hand zu vermeiden. Es ist sehr zu empfehlen, den Glasstopfen *S* stets gut eingefettet zu erhalten.

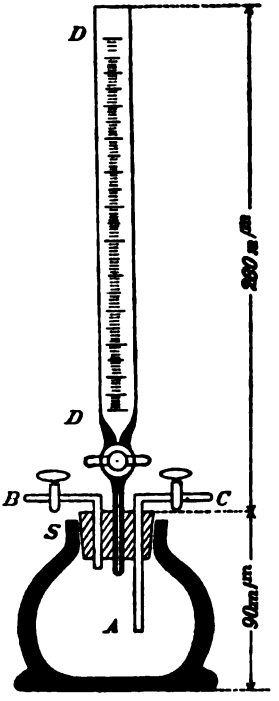



Fig. 20.

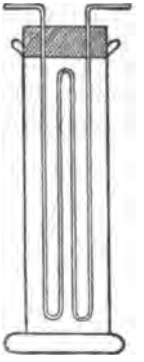


Fig. 21.

Füllt man nun die Bürette *DD* bis zum Nullpunkte oder auch bis zu einem beliebigen anderen Punkte mit Kalilauge (Vf. verwendet stets eine Lauge, welche 20 g KOH auf 100 ccm W. enthält) und das Kölbchen *A* mit kohlensäurefreier Luft, so wird, wenn man den Bürettenhahn öffnet, eine bestimmte Menge Kalilösung in das Kölbchen einfliefsen, die Luft in demselben zusammendrückend, und zwar eine Quantität, welche genau der Höhe der Flüssigkeitssäule in der Bürette und dem spez. Gewichte der Fl. entspricht. Selbstredend ist die Menge der so ausfliefsenden Fl. auch noch abhängig von der Temperatur und dem herrschenden Luftdrucke, doch ist die hierfür anzubringende Korrektur, wie sich nachher zeigen wird, nur eine sehr kleine und im vorliegenden Falle wohl meistens zu vernachlässigen. Die Gröfse dieser beschriebenen Korrektur läfst sich für jeden Apparat leicht festetellen und zu einer einfachen Tabelle zusammenstellen. Für verschiedene Apparate möglichst gleicher Dimensionen werden auch die Korrekturgröfsen fast gleiche sein. Für seinen Versuchsapparat hat Vf. die auf der nächsten Seite folgenden Werte gefunden, welche für KOH-Lsg. von obiger Konzentration und für 17° und 760 mm gelten.

Aus dieser einfachen Tabelle lassen sich direkt die den gefundenen Kubikzentimetern entsprechenden Volumprozente Kohlensäure ablesen. Natürlich ist es noch zweckentsprechender, diese Korrektur direkt bei der Anfertigung der Apparate vorzunehmen und die entsprechenden Volumprozente Kohlensäure an der entgegengesetzten Seite der Bürette in Gestalt einer zweiten Skala einzuätzen. Das wird auch in Zukunft geschehen, nur ist es dann selbstredend notwendig, eine Kalilauge von vorgeschriebener Konzentration, resp. spez. Gew. zu verwenden.

| Abgelesene Kubikzentimet. | Korrektur | Vorhandene $CO_2$ in Volumprozenten | Abgelesene Kubikzentimet. | Korrektur | Vorhandene $CO_2$ in Volumprozenten |
|---|---|---|---|---|---|
| 3,0 | 2,9 | 0,1 | 9,5 | 1,6 | 7,9 |
| 3,5 | 2,8 | 0,7 | 10,0 | 1,5 | 8,5 |
| 4,0 | 2,7 | 1,3 | 10,5 | 1,4 | 9,1 |
| 4,5 | 2,6 | 1,9 | 11,0 | 1,3 | 9,7 |
| 5,0 | 2,5 | 2,5 | 11,5 | 1,2 | 10,3 |
| 5,5 | 2,4 | 3,1 | 12,0 | 1,1 | 10,9 |
| 6,0 | 2,3 | 3,7 | 12,5 | 1,0 | 11,5 |
| 6,5 | 2,2 | 4,3 | 13,0 | 0,9 | 12,1 |
| 7,0 | 2,1 | 4,9 | 13,5 | 0,9 | 12,6 |
| 7,5 | 2,0 | 5,5 | 14,0 | 0,8 | 13,2 |
| 8,0 | 1,9 | 6,1 | 14,5 | 0,8 | 13,7 |
| 8,5 | 1,8 | 6,7 | 15,0 | 9,7 | 14,3 |
| 9,0 | 1,7 | 7,3 | | | |

Bei den Bestimmungen, zu welchen der Apparat in erster Linie dienen soll, ist die Anbringung der verhältnismäfsig kleinen Temperaturkorrektur wohl kaum notwendig. Denn findet z. B. der Ingenieur in den Generatorgasen 2,0—3,0 Volumproz. $CO_2$, so weifs er, dafs der Generator sehr gut, findet er 5—6 Volumproz. $CO_2$, dafs er mäfsig, und findet er 10,0 und mehr Volumproz. $CO_2$, dafs der Apparat sehr schlecht arbeitet. Es ist aber auch ohne grofse Schwierigkeiten und Umstände möglich, die Gase stets bei annähernd gleicher Temperatur zu analysieren. Man hat dann nur nötig, die Generatorgase, wenn sie der Entnahmestelle recht warm entströmen, durch einen leicht selbst herzustellenden und mit Wasser von der gewünschten Temperatur gefüllten Cylinderkühler streichen zu lassen, bevor sie zur Analyse verwendet werden. Der Kühler ist aus der Fig. 21 (s. vor. Seite) wohl ohne nähere Erklärung verständlich. Will man aber eine Temperaturkorrektur anbringen, so genügt die nachstehende vollständig.

Temperaturkorrektur.

| Bei 1,0—8,0 Volumproz. $CO_2$ | | Bei 8,0—15,0 Volumproz. $CO_2$ | |
|---|---|---|---|
| bei 5— 8° C. | = + 0,3 ccm | bei 5— 9° C. | = + 0,2 ccm |
| „ 8—10 „ | = + 0,2 „ | „ 9—13 „ | = + 0,1 „ |
| „ 10—13 „ | = + 0,1 „ | „ 13—17 „ | = ± 0,0 „ |
| „ 13—17 „ | = ± 0,0 „ | „ 17—20 „ | = — 0,1 „ |
| „ 17—20 „ | = — 0,1 „ | „ 20—25 „ | = — 0,15 „ |
| „ 20—25 „ | = — 0,2 „ | „ 25—30 „ | = — 0,2 „ |
| „ 25—30 „ | = — 0,3 „ | | |

Die für die Luftdruckschwankungen anzubringende Korrektur ist noch geringer, dieselbe beträgt bei einer Schwankung von ±30 mm Hg

für 2—3 Volumproz. Kohlensäure ±0,3 ccm,
„ 3—9 „ „ „ ±0,1 „
„ 9—14 „ „ „ ±0,0 „

Bei kleineren Schwankungen werden auch die Korrekturen entsprechend geringer.

Bei der Ausführung der Bestimmung der Kohlensäure verfährt man zweckmäfsig wie folgt: Zunächst füllt man mittels einer Spritzflasche, in welcher sich die Kalilauge (20 g auf 100 ccm W.) befindet, die Bürette bis zum Nullpunkt. Dann verbindet man das längere Zuleitungsrohr *C*, event. unter Einschaltung des Kühlers Fig. 21, durch einen Gummischlauch mit der Gasquelle, welche untersucht werden soll, öffnet die Glashähne *B* und *C* und läfst etwa 2 Minuten das Gas durch das Kölbchen *A* streichen. In den allermeisten Fällen wird hierzu der Eigendruck des Gases in der Generatorleitung genügen, ist dies nicht der Fall, dann mufs aspiriert

werden. Nun schliefst man die Hähne *B* u. *C*, entfernt die Zuleitungschläuche und öffnet nach kurzer Zeit, um das im Meſskölbchen befindliche Gas auf Atmosphärendruck zu bringen, für einen Augenblick einen der beiden Zuleitungshähne. Jetzt läſst man aus der Bürette die Kalilauge zufliefsen, indem man dabei das Kölbchen vorsichtig umschwenkt, so daſs der Glasstopfen mit den eingeschmolzenen Glasröhrchen von der Lauge nicht benetzt wird (man erspart sich dadurch eine spätere Reinigung dieser Glasteile). Die Kalilauge fliefst zuerst in lebhaftem Strahle ein, dann langsamer und schliefslich tropfenweise. Sowie in 3—4 Sekunden kein Tropfen mehr zufliefst, schliefst man den Bürettenhahn und liest die verbrauchten Kubikzentimeter Fl. und damit die vorhandenen Volumproz. Kohlensäure ab. Dann entfernt man durch sanftes Drehen den stets gut einzufettenden Glasstopfen, gieſst die Kalilauge, welche, nebenbei bemerkt, mehrfach verwendet werden kann, aus und spült das Kölbchen noch einige Male mit reinem W. nach, verschliefst wieder mit dem Glasstopfen, füllt die Bürette bis zum Nullpunkt, und der Apparat ist zu einem zweiten Versuche bereit. Die vollständige Kohlensäurebestimmung läſst sich in fünf Minuten bequem ausführen. Die Resultate sind, wie die beigegebenen Beleganalysen zeigen, ganz befriedigend.

Das Glaskölbchen darf während des Versuches nur am hölzernen Griff erfaſst und nicht mit der Hand berührt werden. Es steht nichts im Wege, das Kölbchen in Kühlwasser von 15—17° C. zu stellen, nur muſs dasselbe dann auch während der ganzen Operation darin verbleiben.

Der Apparat läſst sich auch im gröfseren Maſsstabe, das Absorptionskölbchen von 200 bis 500 ccm Inhalt, herstellen, wodurch die Genauigkeit der Bestimmungen wohl noch erhöht werden wird, nur muſs dann die Bürette ebenfalls entsprechend erweitert werden und, um direkt die Volumprozente Kohlensäure ablesen zu können, die Raumteile von je 2—5 ccm Inhalt eine Zehntelteilung erhalten.

Dieser Kontrollapparat ist ungemein handlich, gestattet ein schnelles Arbeiten, liefert gute Resultate und wird ohne Frage dem Betriebsingenieur sehr gute Dienste leisten. Die Herstellung desselben hat die Firma Fritz Fischer & Röwer in Stützerbach, Thüringen, übernommen. (St. **10**. 33—35. Osnabrück. Techn. Lab. Jan. [Nov. 89.]) Arendt.

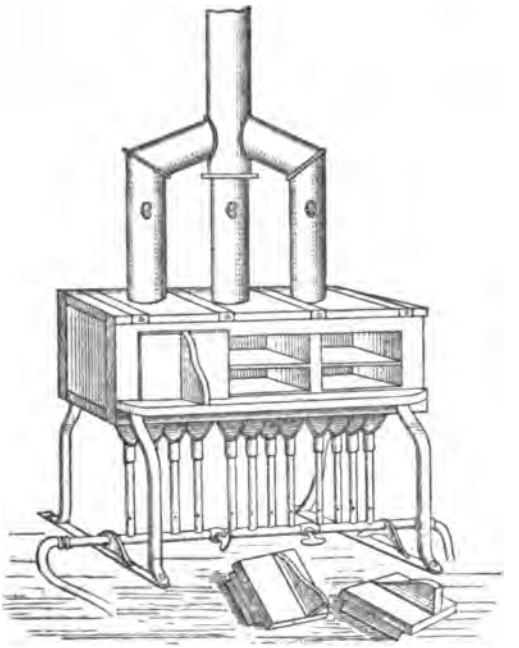


Fig. 22.

**Courtonne**, *Muffelofen zum Veraschen der Zuckerprobe.* Der in nebenstehender Figur 22 abgebildete Muffelofen gestattet eine gute Ausnutzung der Wärme, erleichtert und beschleunigt die Arbeiten und bedingt geringe Ausgaben für Heizgas. Rings um die Seitenwände läuft ein Vorsprung, auf welchem eine herausnehmbare Platte ruht, wodurch der Raum in zwei Stock-

werke geteilt wird, deren oberer höherer die sich beim Beginne der Erhitzung leicht aufblähenden Stoffe, wie Zucker und Melasse, aufzunehmen bestimmt ist. In jedem Stockwerke können in zwei Reihen 16, im ganzen also 32 Schälchen von 5 bis 5,5 cm Durchmesser Platz finden, wie sie bei der Steuerbehörde im Gebrauche sind. Absichtlich ist nur Tiefe genug für zwei Schälchen vorhanden, da bei tieferen Räumen bekanntlich nur die vordere Probe rasch und vollkommen verbrennt, während in der hinteren der Kohlenstoff nur sehr langsam verbrannt wird. Bei dem COURTONNE'schen Ofen kann dies nicht vorkommen, und daher der ganze Raum sofort nach dem Anzünden in Gebrauch kommen und viel Zeit erspart werden. Der Ofen ist ganz von eisernen Reifen gehalten und hat drei mit Klappen abschliefsbare Abzüge, so dafs man nach Belieben ein oder zwei Drittel oder den ganzen Ofen in Gebrauch nehmen kann. Dementsprechend ist der Brenner, welcher von beiden Seiten Gaszuleitung hat, in drei einzeln zu brauchende Teile geteilt. Aufserdem dienen Einsatzstücke, wie sie in der Figur dargestellt sind, dazu, den Ofen in zwei nach der Zahl der eingesetzten Schalen verschieden grofse Teile zu teilen, so dafs keine Hitze durch den nicht benutzten Teil zu verlieren ist.

Die Teilung in zwei Stockwerke verkleinert den Ofen und die Zahl der Brenner, so dafs weniger Gas verbraucht wird. Die Abtrennung des nicht benutzten Ofenteiles durch die Einsätze wirkt in demselben Sinne. Bei einem Gaspreise von 30 Centimes (24 Pfg.) für den Kubikmeter Gas verbraucht der Ofen auf 32 Schälchen 50 Centimes die Stunde oder $1^1/_2$ Cent. auf das Schälchen. Danach wird der Ofen vor anderen empfohlen. Zu beziehen von COURTONNE, 8 rue de Hannovre in Paris. (Bull. ass. Chimistes **7**. Hft. 3 u. 4; ZRüb. 1889. 1080—81.) ARENDT.

**Friedrich C. G. Müller**, *Darstellung von Schwefeltrioxyd u. englischer Schwefelsäure im Unterricht.* Der hierzu dienende Apparat ist in Fig. 23 abgebildet u. nach des Vf.'s Beschreibung folgendermafsen eingerichtet:

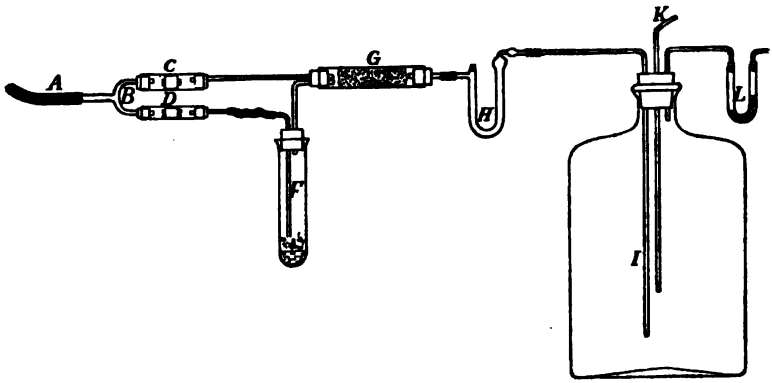



Fig. 23.

Durch *A* wird trockener Sauerstoff eingeleitet. Der Strom teilt sich bei *B*, so dafs ein Drittel durch *C*, zwei Drittel durch *D* geht. Zu dem Zweck ist in das Rohrstück *C* mittels eines durchbohrten Korkes ein 30 mm langes Stück einer Kapillare von etwa 0,8 mm im Lichten eingesetzt, in *D* befinden sich, wie Figur zeigt, zwei solche Stücke. Natürlich müssen die Fugen durch eingebrachte Siegellackstückchen, welche man durch Erwärmen von aufsen schmilzt, sorgfältig gedichtet werden. Von *D* strömt der Sauerstoff in ein grofses Probierglas *F* von etwa 25 mm Weite u. bewirkt die Verbrennung des auf dem Boden befindlichen Schwefels. Die Entzündung des Schwefels geschieht in der Weise, dafs man, während ein langsamer

Strom Sauerstoff durch den Apparat fließt, die Röhre *F* von dem Stopfen zieht und ein Stück brennenden Schwefelfaden hineinwirft. Das untere Ende der Einströmungsröhre muß etwa 10 mm über dem Schwefel stehen. Das in *F* gebildete Schwefeldioxyd tritt mit dem Sauerstoff aus *C* in die mit Watte lose gefüllte Röhre *G*. Gleichzeitig bildet sich ziemlich viel Schwefelblüte, welche von der Watte zurückgehalten wird. Das Austrittsrohr von *F* muß ziemlich weit sein, weil es sonst vom sublimierten Schwefel bald verstopft wird. Aus *G* entweicht nun ein Gemisch von Schwefeldioxyd und Sauerstoff in dem richtigen Verhältnis, und die Schüler ersehen dies klar aus der Anordnung des Apparates.

Es ist nun am lehrreichsten, zuerst Schwefeltrioxyd darzustellen, indem man hinter *G* eine 10 mm weite Röhre mit Platinasbest anordnet, deren hinteres, abwärts gebogenes Ende in eine gut gekühlte Flasche geht. Sobald der Teil der Röhre mit dem Asbest zum schwachen Glühen erhitzt wird, erfüllt sich die Flasche mit dicken weißen Nebeln, welche bald zu seidenglänzenden Nadeln von Schwefeltrioxyd erstarren. Man kann binnen zehn Minuten 10 g darstellen.

Hinterher wird der Bleikammerprozeß mit Hilfe der in der Figur sichtbaren Anordnung des Apparates vorgeführt. *H* ist eine kleine Röhre mit 1 ccm starker Salpetersäure, *I* eine möglichst große Gasflasche, *L* eine kleine Röhre mit Sperrflüssigkeit. Wasserdampf wird aus einer kleinen Kochflasche durch die Röhre *K* eingeleitet. Beim Beginn des Versuches erwärmt man *H*. Alsbald füllt sich die Flasche mit gelben Dämpfen, und der Schwefelsäurebildungsprozeß geht so regelrecht vor sich, daß durch *L* nur ganz wenig Glasblasen aufsteigen. Wenn namentlich der Brenner richtig funktioniert, findet man in der Flasche nahezu die theoretische Menge Schwefelsäure. Man kann so in einer halben Stunde 20 g Schwefel verbrennen und 50—60 g $H_2SO_4$ gewinnen. Die in *I* erhaltene verdünnte Säure wird man am besten zur völligen Konzentration eindampfen und zu einigen Versuchen anwenden. Durch Titration eines aliquoten Teiles mit Normalalkali läßt sich die Menge der erhaltenen Säure genau ermitteln u. ein Vergleich mit dem verbrauchten Sauerstoff u. Schwefel anstellen.

Falls man das Zuströmen von Wasserdampf unterbricht, entstehen alsbald weiße Nebel, und die Wandung der Flasche überzieht sich mit Bleikammerkrystallen, $SO_2HNO_2$; gleichzeitig bekundet das schnelle Ausströmen von Gasen durch *L*, daß der Schwefelsäurebildungsprozeß gestört ist. Sobald dann wieder Wasserdampf eingelassen wird, verschwinden die Krystalle, und der Prozeß geht wieder regelrecht.

Nachdem man unter Anwendung reinen Sauerstoffs den idealen Bleikammerprozeß demonstriert, führt man den Vers. mit atmosphärischer Luft aus u. verbindet zu dem Zweck *A* mit einem stark belasteten Blasebalg. Bei richtiger Stellung des Einströmungsrohrs in *F* wird die Schwefelflamme nicht erlöschen. Natürlich geht die Verbrennung jetzt weit langsamer vor sich, und aus der Flasche *J* entweichen mit dem lebhaften Stickgasstrome viel nitrose Gase. Füllt man das Sperrrohr *L* mit konzentrierter Schwefelsäure, so kann damit auch das Wesen des Gay-Lussac-Turmes demonstriert werden. (ZPU. **3**. 35—36. Brandenburg.) Arendt.

**Reginald Fessenden**, *Elektrizität bei chemischen Arbeiten*. Um die Verdampfung im Vakuum zu beschleunigen, wird der Tisch, auf dem die Schale mit der einzudampfenden Fl. steht, durch einen Strom erwärmt. — Als Thermoregulator dient ein Apparat, bei dem, wenn eine bestimmte Temperatur überschritten ist, das sich ausdehnende Quecksilber einen elektrischen Kontakt herstellt u. dadurch einen Elektromagneten in Thätigkeit setzt, der die Gaszufuhr bis auf eine kleine Menge absperrt. Beim Sinken der Temperatur wird der Strom unterbrochen, und der Zutritt von Gas ist wieder ungehindert. (ChN. **61**; Orange, New-Jersey, Edison's Laboratorium.) Bodländer.

**Friedrich Lux**, *Die neue Gaswage, Modell C E.* An der von ihm erfundenen Gaswage (vgl. **86**. 658; **87**. 134. 1070 u. 1306; **88**. 392) hat Vf. mehrere Veränderungen angebracht. Dieselben beziehen sich auf die Form der Schneide u. des Lagers, auf die Arretierung und auf den Gradbogen, an dem der Ausschlag abgelesen wird. Die Bestimmung von D. der Gase erfolgt jetzt der Hauptsache nach durch Verschieben eines Reiters, und der Rest wird aus der Neigung des Balkens ersehen. (ZA. **29**. 13—18; Ludwigshafen.) BODLÄNDER.

**F. E. Ray**, *Einrichtung zum automatischen Unterbrechen des Abdampfens.* Die Abdampfungsschale ist in der Fig. 24 beschriebenen Weise mit einem an der Decke befestigten Wagebalken verbunden; in das Gegengewicht wird so viel Schrot gegeben, daſs es der leeren Schale das Gleichgewicht hält; dann gieſst man in die Schale die abzudampfende Fl. u. legt auf das Gegengewicht noch so viel Gewichtsstücke, als das gewünschte Gewicht des Abdampfrückstandes betragen soll; man erwärmt nun das Sandbad mit der Gasflamme. Ist die Fl. bis auf das gewünschte Gewicht eingedampft, so hebt das Gegengewicht die Abdampfschale vom Sandbade, und durch den Bindfaden wird gleichzeitig der Gashahn geschlossen. (Pharm. Record.; PZtg. **34**. 706.) BODLÄNDER.

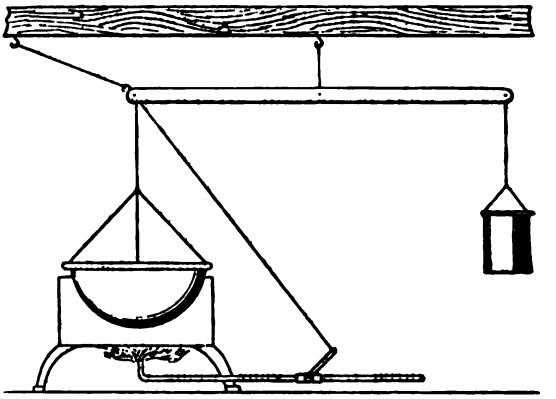


Fig. 24.

**Knöfler**, *Apparat zur Bestimmung des Wassergehaltes von Holzstoff, Cellulose, Farbhölzern, Seide etc.* Dieser Apparat (Fig. 25) ist nach der vom Vf. gegebenen Beschreibung folgendermaſsen eingerichtet. Er besteht aus einem mit W. gefüllten und durch eine Heizvorrichtung zu erwärmenden cylindrischen Gefäſse, das einen ringförmigen Luftraum umschlieſst. In letzterem befindet sich ein Korb von entsprechender Form, aus Drahtgeflecht, der zur Aufnahme des Trockengutes dient und freischwebend oben an einer Wage hängt, die ihrerseits an dem Doppelschornstein verschiebbar befestigt ist. Das innere Rohr des Schornsteins steht nach Aufsetzen des Deckels mit dem Trockenraum in Verb. Während das äuſsere Rohr zur Ableitung der in dem Heizgefäſse entwickelten Dämpfe dient. Die Wage, mit welcher der Korb nebst Trockengut gewogen wird, ohne daſs man letzteren aus dem Trockenraume zu entfernen braucht, hat auf ihrem längeren Wage-

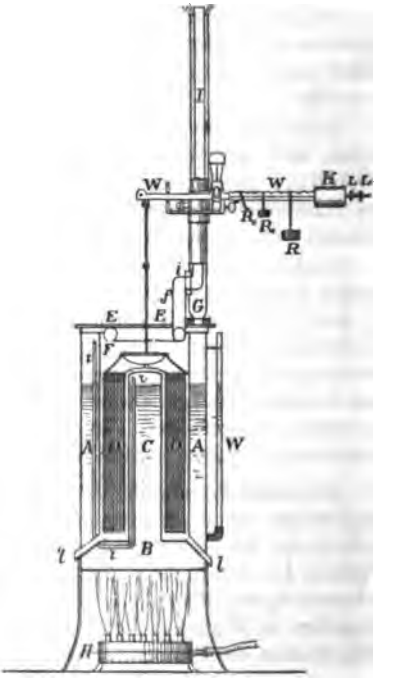


Fig. 25.

balken zehn numerierte Einkerbungen. Sie gestattet, mittels dreier Gewichte den durch das Trocknen herbeigeführten Gewichtsverlust, bezw. die Trockensubstanz, bis auf $^1/_{10}$% genau durch direkte Ablesung, also mit Umgehung jeder Rechnung, in Prozenten zu bestimmen. Das oben an dem Korbe angebrachte Schälchen dient zur Aufnahme von Tara (Schrot etc.) behufs Herstellung des Gleichgewichtes.

Durch die hohe Form des Apparates, sowie besonders auch durch den hohen Doppelschornstein wird ein kräftiger Zug bewirkt. Eine gute Luftzirkulation zur Entfernung der aus dem Trockengute entwickelten Dämpfe wird dadurch ermöglicht, daſs unten in dem Trockenraum durch angebrachte Röhren Luft von auſsen zugeführt und gleichzeitig vorgewärmt wird. Die kräftige Luftzirkulation und die groſse Heizfläche, welche das Trockengut infolge der eigentümlichen Form des Apparates besitzt, bewirken möglichste Abkürzung der zum Trocknen erforderlichen Zeit. — Die Vorzüge des KNÖFLER'schen Trockenapparates bestehen also darin, daſs man das Trockengut nicht vor Beendigung der Trocknung aus dem Schranke zu nehmen braucht, die Wägung sehr vereinfacht wird, jede Rechnung zur Ermittelung des Trockengehaltes fortfällt und die Trockenzeit nicht unwesentlich abgekürzt wird.

Die Anfertigung des zur Patentierung angemeldeten Apparates hat die Firma MAX KAEHLER & MARTINI, Berlin W., übernommen. (ChZ. **13**. 1705—6.) ARENDT.

**E. Sauer.** *Eine neue Anwendung der Rabe'schen Turbine.* Die im Laboratorium oft angewandte Turbine nach RABE (**88**. 655) ist, wie sie Fig. 26 zeigt, sehr geeignet

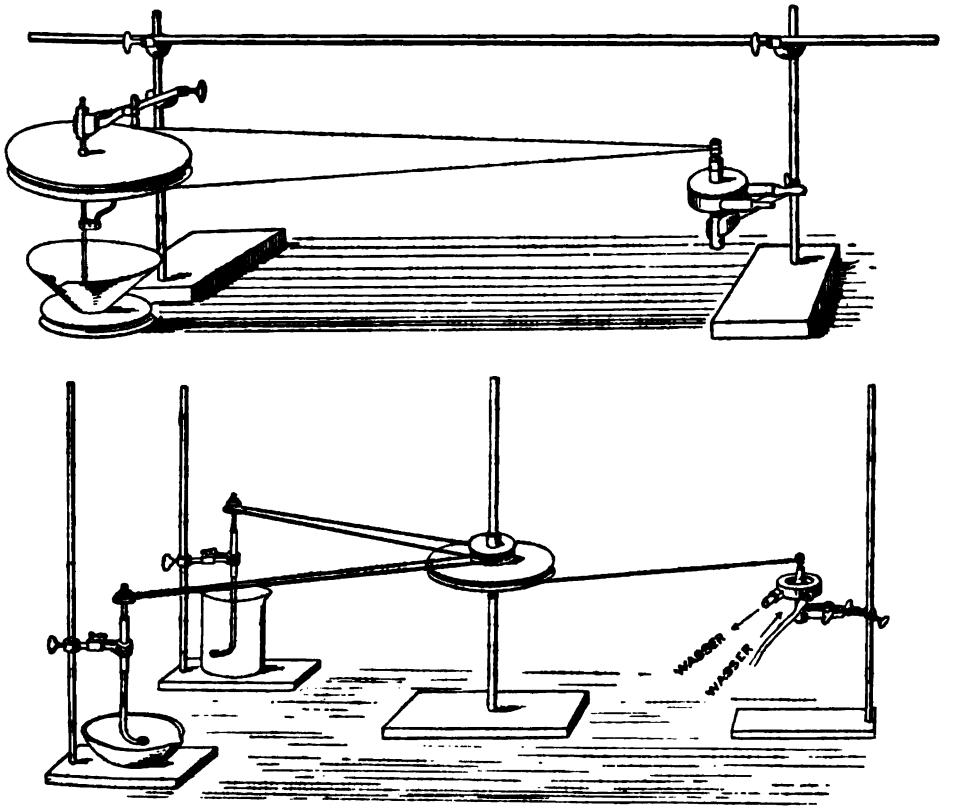



Fig. 26.

zum Rühren in einem Gefäfse. Nicht selten wird es erwünscht sein, in zwei oder mehren Gefäfsen gleichzeitig andauernd zu rühren. Zufolge der Angabe E. Täubers konstruierte Vf. eine Vorrichtung, durch die eine mehrfache Übertragung ermöglicht wird. An dem mittleren Stativ, Fig. 26, sind drei, aneinander befestigte verschieden grofse Holzscheiben angebracht, die hoch und niedrig geschraubt werden können. Mit der Turbine steht vermittels einer Gummischnur die gröfsere Scheibe in Verb., während die kleineren Scheiben wieder mit ebensolchen durch Gummischnur verbunden sind. Durch die kleineren Scheiben gehen die Rührstäbe, die in einer gewöhnlichen Glasröhre, durch Klemmen am Stativ befestigt, laufen. Diese Turbine ist komplet von Max Kaehler & Martini, Berlin W., zu beziehen. (ChZ. 13. 1604. 4/12. 89.) Sachsse.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

**O. Lehmann**, *Über Elektrolyse zwischen Lösungen.* Vf. hat u. Mkr. die galvanischen Ndd. von Mischungen zweier Metallsalze mit Hülfe der Fig. 27 gezeichneten Vorrichtung beobachtet. Der Objektträger besitzt zwei Vertiefungen *a* u. *b*, welche vom Deckglas teilweise bedeckt sind, so dafs die Elektroden *e* u. *f* bequem hineingesteckt werden können. Um alle Mischungsverhältnisse beobachten zu können, wurde in *a* ein Tropfen der einen, in *b* ein Tropfen der anderen Flüssigkeit gebracht; durch passendes Verschieben zweier Deckgläschen, die bei *c* zusammenstofsen, kann man daselbst eine Mischzone in allen möglichen Verhältnissen darstellen. Einfacher noch ist ein anderes Verfahren, welches zuweilen anwendbar ist. Um z. B. die Elektrolyse von Mischungen aus Silber- und Quecksilbernitrat zu beobachten, brachte Vf. einfach in einen Tropfen Hg-Lsg. (Fig. 28), der sich auf dem Deckglas befand, einen Silberdraht *a*; indem letzterer bei Durchgang des Stromes in Lsg. geht, bildet sich von selbst eine Mischung der beiden bezeichneten Salze. Untersucht wurden Gemische aus Zinnchlorür und Chlorzink, Zinnchlorür und Kadmiumchlorid, Silbernitrat und Quecksilbernitrat, Bleinitrat und Bariumnitrat. Vf. findet, dafs an eine Elektrode sich nicht jedes Metall gleich gut ansetzt, welches auch das Metall der Elektrode sein mag, dafs vielmehr z. B. an eine Zinnelektrode sich leichter Zinn, an eine Zinkelektrode sich leichter Zink ansetzt. Kadmiumkrystalle setzen sich an Zinnkrystalle gewöhnlich regelmäfsig orientiert an. Auf die vielen Einzelheiten mufs verwiesen werden; aus seinen Beobachtungen meint Vf. es wahrscheinlich machen zu können, dafs die elektrolytische Ausscheidung eines Metalls ebenso wie die eines Salzes eine Ausscheidung aus übersättigter Lösung sei (? d. Ref.). (ZP. 4. 525—31. 29/11. [10/10.] 89. Karlsruhe.) Nernst.

Fig. 27.

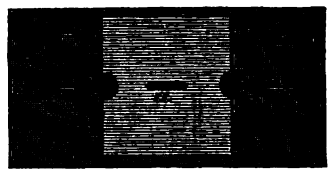


Fig. 28.

**Franz Streintz**, *Über ein Silber-Quecksilberelement und dessen Beziehung zur Temperatur.* Nach v. Helmholtz nimmt die elektromotorische Kraft eines umkehrbaren Elementes mit der Temperatur ab, wenn die elektrische Energie desselben kleiner als die chemische, und zu, wenn das Umgekehrte der Fall ist. Vf. hatte

früher gelegentlich beobachtet, daſs die elektromotorische Kraft eines Elementes nach dem Schema:

$$Ag,\ Ag_2SO_4,\ Hg_2SO_4,\ Hg$$

bei Zimmertemperatur Null ist; er findet nun, daſs bei höherer Temperatur Hg, bei niederer Ag den positiven Pol bildet, daſs also oberhalb der Temperatur, bei der die Klemmspannung dieses Elementes verschwindet (ein „Übergangspunkt" im Sinne der VAN'T HOFF'schen Theorie, d. Ref.), dasselbe zur einen, unterhalb zur anderen Kategorie gehört. Aus der Gröſse der Temperaturkoeffizienten läſst sich die Wärmetönung berechnen; Vf. findet eine annähernde Übereinstimmung, wobei er die Bildungswärme des Silbernitrats in wss. Lsg. THOMSEN's Daten entnimmt, diejenige des Merkurosulfates aus der bekannten elektromotorischen Kraft des Clark-Elementes und dessen Temperaturkoeffizienten zu 2545 cal. berechnet. (SWI. **98**. [4/7.*]; W. **38**. 514—34. 1/12. 89. Graz.) NERNST.

C. **Pulfrich**, *Über das Brechungsvermögen von Mischungen zweier Flüssigkeiten.* Um das Brechungsvermögen einer Mischung zweier Fll. aus denen ihrer Bestandteile abzuleiten, bediente man sich der Formel:

$$\frac{N}{D}(p_1 + p_2) = \frac{N_1}{D_1} p_1 + \frac{N_2}{D_2} p_2,$$

worin $p_1$ und $p_2$ die Gewichtsteile der beiden Fll., in denen sie in der Mischung enthalten sind, $N_1$, $N_2$ u. $D_1$ u. $D_2$, bezw. die um 1 verminderten Brechungsvermögen und die Dichten der beiden Fll. und N und D die entsprechenden Gröſsen für die Mischung bedeuten. Obige Formel liefert nur annähernd mit der Erfahrung stimmende Werte; Vf. findet nun, daſs die Übereinstimmung eine sehr befriedigende wird, wenn man die linke Seite mit einer passend gewählten Konstanten multipliziert (welche natürlich von der Einheit nur wenig verschieden ist). Vf. giebt derselben die Form $\frac{1-\alpha c}{1-c}$, wo c die Kontraktion, d. h. die an der Mischung beobachtete vermindert um die nach dem Mischungsgesetz berechnete dividiert durch die erstere, und $\alpha$ eine neue Konstante bedeutet. Durch Umformung findet man dann:

$$\frac{N-N_v}{N} = \alpha c,$$

wo $N_v$ der nach obigem Mischungsgesetz berechnete, um 1 verminderte Brechungskoeffizient der Mischung, und N die entsprechende, thatsächlich beobachtete Gröſse bedeutet. Die Brauchbarkeit der vom Vf. in der bezeichneten Weise korrigierten Mischungsformel wird an Messungen des Brechungsvermögens und der Dichte, welche WÜLLNER an Gemischen von A. u. Schwefelkohlenstoff angestellt hat, nachgewiesen. $\alpha$ ist bei allen Substanzen eine positive Gröſse und ändert sich bei Substanzen mit schwacher Dispersion nur wenig mit der Farbe des Lichtes.

Man kann sich nun jede Fl. als durch eine Mischung bestimmter Gewichtsteile zweier anderer Fll. von gleicher Zus., aber verschiedener, passend gewählter Temperatur entstanden denken; auf diese Weise wird die Formel des Vf.'s auch für die Änderungen der Brechungskoeffizienten und der Dichte anwendbar, welche durch Temperaturänderungen hervorgebracht werden. Vf. weist die Brauchbarkeit der in entsprechender Weise modifizierten Formel an W., A. u. Schwefelkohlenstoff nach, Fll., bei deren Brechungsvermögen und Dichte in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur gemessen sind. Schlieſslich macht Vf. den Vers., das Brechungsvermögen des W. im unterkühlten Zustande zu berechnen, indem er sich letzteres als durch Mischung von Eis und W. von höherer Temperatur entstanden denkt, und scheint in der That die Formel sich dem bisher vorliegenden, allerdings ziemlich dürftigen diesbezüglichen Beobachtungsmateriale gut anzupassen. (ZP. **4**. 561—69. 28/11. [1/11.] 89. Bonn.) NERNST.

**H. Kayser**, *Über Grünwald's mathematische Spektralanalyse.* Es ist von GRÜNWALD wiederholt, **88**. 240. 396; **89**. I. 146) der Vers. gemacht worden, mit Hilfe gewisser „Theoreme" die Spektren chemischer Verbb. aus denen ihrer Komponenten, als durch einfache Zahlenverhältnisse gegeben, abzuleiten. Vf. weist nun nach, dafs die vorzügliche Übereinstimmung mit der Erfahrung, welche GRÜNWALD für seine Formeln in Anspruch nimmt, gänzlich illusorisch sei. So ist es z. B. von vornherein aussichtslos, durch Zusammenlegung einiger Linienspektra das Bandenspektrum des Wasserdampfes abzuleiten, wie von GRÜNWALD versucht ist; wenn auch thatsächlich die Wasserstofflinien halbiert mit irgend einer Wasserdampflinie bis auf einige Zehntel der ÅNGSTRÖM'schen Einheit koinzidieren, so hat diese Übereinstimmung gar nichts zu bedeuten, weil die Wasserdampflinien so zahlreich sind und so nahe aneinander liegen, dafs die Übereinstimmung vielfach gar nicht schlechter sein kann. (ChZ. **13**. 1655. 14/12. 89.) NERNST.

**M. M. Pattison Muir**, *Chemische Affinität.* Eine Übersicht über die neuere Entwickelung der Affinitätstheorie, wie sie sich nach den Arbeiten von VAN'T HOFF, OSTWALD und ARRHENIUS (sämtlich im C. referiert) ergeben hat. (Msc. [4.] **3**. 1313—23. Nov. 89.) NERNST.

**G. Gore**, *Molekularkonstitution isomerer Lösungen.* Trotzdem Vf. bereits früher einmal (**88**. 1228) eingesehen zu haben schien, dafs die von ihm benutzte Versuchsanordnung (VOLTA'schen Wage) Resultate gänzlich sekundärer Natur liefert, fährt er fort, sich ihrer zu bedienen und auf Grund derselben Schlüsse über die Konstitution der Lsgg. ziehen zu wollen. (PMg. **28**. [5.] 289—303. Okt. 89.) NERNST.

**Wilh. Meyerhoffer**, *Bestimmung von Umwandlungstemperaturen, mit besonderer Berücksichtigung des Kuprikaliumchlorids.* (Maa. **16**. 57—62. 20/12. 89. — C. **89**. I. 738.) NERNST.

**J. F. Eykman**, *Zur kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung.* Die Bestimmungen hat Vf. mit dem von ihm früher (**89**. I. 123. 364. 529) benutzten und beschriebenen Apparate ausgeführt, welcher schliefslich die beistehend (Fig. 29) abgebildete, sehr einfache Form angenommen hat. Das Kölbchen, welches das Lösungsmittel enthält, besitzt eine eingeschliffene Öffnung, welche durch das ebenfalls mit Glasschliff versehene Thermometer verschlossen wird; letzteres ist in $^1/_{10}$ oder $^1/_{20}{}^0$ geteilt und oben mit einem birnenförmigen Quecksilberreservoir versehen, worin sich das überschüssige Quecksilber befindet, welches man beliebig in die Erweiterung *b* oder *c* bringen und so mit dem Quecksilber der Kapillare vereinigen oder von ihm trennen kann. Das Thermometer ist von einem weiteren Gefäfs umgeben, welches als Luftbad dient und sich seinerseits in einem Wasserbade von geeigneter Temperatur befindet. Das Lösungsmittel wird in dem Apparate selber, der zu lösende Körper, falls er flüssig ist, in dem Fig. 30 gezeichneten Gefäfse abgewogen, bestehend aus einem Wägegläschen mit Fufs, dessen Stöpsel eine kleine, oben mit einer

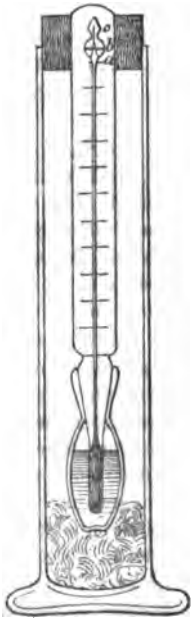


Fig. 29.

Fig. 30.

Kautschukklappe verschlossene Pipette bildet. Bei Ausführung einer Bestimmung verfährt Vf. nun in der Weise, daſs Lsg., bez. das reine Lösungsmittel mittels einer kleinen Flamme zum völligen Schmelzen gebracht wird, doch so, daſs einige Kryställchen zurückbleiben, um das Schmelzen nachher einzuleiten. Damit im Innern gleiche Temperatur herrsche, wird das Ganze geschüttelt. Beim Abkühlen sinkt die Temperatur zunächst unter den wahren Gefrierpunkt, um dann langsam bis zu einem Maximum zu steigen, welches man abliest. Die Beobachtungsfehler werden verringert, wenn man stets unter möglichst gleichen Bedingungen (Häufigkeit des Umschüttelns, Gröſse der Unterkühlung etc.) operiert und erreichen dann kaum 0,01°. Das beschriebene „Depressimeter“ liefert GEISSLER (Bonn) für 15 Mark.

Vf. hat folgende Lösungsmittel benutzt, indenen er die verschiedensten Stoffe auflöste: Diphenyl, Diphenylmethan, Phenol, p-Monobromphenol, p-Kresol, Thymol, Äthal, Chloralalkoholat, Anethol, Benzophenon, Phenylpropionsäure, Caprinsäure, Stearinsäure, Stearin, Urethylan, Urethan, Acetoxim, Azobenzol, p-Toluidin; die Versuchsresultate, auf deren interessante Einzelheiten verwiesen werden muſs, sind in einer groſsen Anzahl Tabellen und graphischen Darstellungen niedergelegt. Bei der Betrachtung der letzteren sieht man, daſs die Molekulardepressionen in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration durchweg durch gerade Linien sich darstellen lassen. Die Molekulardepressionskonstanten, welche durch Extrapolation für äuſserste Verdünnung abgeleitet werden, variieren für dasselbe Lösungsmittel häufig um mehrere Prozente um den Mittelwert. Die Carbonsäuren liefern abnorme Werte in allen Carboniden, welche keinen seitlich am Kohlenstoff gebundenen Sauerstoff enthalten, dagegen normale in allen Lösungsmitteln, wo letzteres der Fall ist. Über die Änderung der Konstanten mit der Konzentration lieſs sich keine allgemeine Gesetzmäſsigkeit aufstellen, auſser eben, daſs sie durch eine Gerade darstellbar ist; doch verläuft dieselbe bald aufwärts, bald abwärts. Als zur Molekulargewichtsbestimmung besonders geeignete Lösungsmittel empfiehlt Vf. Urethan, Urethylan, Phenylpropionsäure, höhere Fettsäuren, Stearin, Phenol, ferner auch Diphenylmethan u. p-Toluidin. Für Berechnung des Molekulargewichts benutzt man direkt die für unendliche Verdünnung extrapolierten Werte; wenn man aber mit Hilfe der VAN'T HOFF'schen Formel aus der Depressionskonstante die latente Schmelzwärme des Lösungsmittels berechnen will, so muſs der Fehler beachtet werden, welche durch Ausfrieren eines Teiles des Lösungsmittels entsteht und bei manchen Lösungsmitteln bis zu 10% betragen kann. Es wird eine Methode beschrieben, um die Gröſse der diesbezüglichen Korrektion zu ermitteln; die vorzügliche Übereinstimmung zwischen den direkt und den mittels der kryoskopischen Methode bestimmten Schmelzwärmen setzen die Richtigkeit der VAN'T HOFF'schen Formel auſser Zweifel. (ZP. 4. 497—519. 20/11. [Sept.] 89. Amsterdam.) NERNST.

**A. Fuhrmann**, *Über mittlere Reaktionsgeschwindigkeiten.* Dieselben werden vom Vf. durch mathematische Symbole auf verschiedene Weise definiert; da Vf. aber die Zweckmäſsigkeit der Einführung dieses neuen Begriffs nachzuweisen unterläſst, so sei des Näheren auf das Original verwiesen. (ZP. 4. 520—24. 29/11. 89. Dresden.) NERNST.

**M. Le Blanc**, *Optisch-chemische Studien mit Berücksichtigung der Dissociationstheorie.* Die Messungen des Vf.'s, welche mit dem PULFRICH'schen Refraktometer (88. 315) angestellt sind, setzen es in Evidenz, daſs die Molekularrefraktion, welche nach der Formel $\frac{n-1}{d}$ berechnet wird, keineswegs eine additive Eigenschaft ist. Die Atomrefraktion des Chlors in verschiedenen organischen Verbb. schwankt um etwa 10%; das Chloratom, welches an Stelle des Hydroxyls einer Säure getreten ist, besitzt entschieden einen gröſseren Wert als irgend ein anderes. Auch bei anderen Elementen liegen die Abweichungen weit auſserhalb der Beobachtungsfehler. Auffallend ist, daſs Essigsäure und A., die in Bzl. eine zwei-, bez. sechsfache Molekular-

gröfse haben, wie aus Messungen der Gefrierpunktserniedrigung folgt, trotzdem in diesem Lösungsmittel die gleiche Molekularrefraktion aufweisen, wie in W., wo jene Körper bekanntlich normale Molekulargröfse besitzen. *Polymerisation ist also auf das Brechungsvermögen ohne Einfluſs.*

Einfache Gesetzmäſsigkeiten fand Vf. bei der Unters. organischer Säuren; hier ist nämlich das Brechungsvermögen nur dann eine additive Eigenschaft, wenn die Säuren völlig dissociert sind. Die Atomrefraktion des Säurewasserstoffs wurde vom Vf. in der Weise ermittelt, daſs er den Brechungskoeffizienten einer nicht zu verd. Säurelsg. bestimmte, letztere mit NaOH titrierte und dann den Brechungsexponenten des Na-Salzes bestimmte. Je stärker die Dissociation ist, um so gröſser wird die Atomrefraktion des H, so daſs also der als Ion in Freiheit befindliche, positiv geladene Wasserstoff ein gröſseres Brechungsvermögen besitzt als der an das Molekül gebundene. Bei Salzlsgg., die ja bekanntlich auch in anderer Hinsicht Abweichungen zeigen, liegen die Verhältnisse komplizierter. Die Molekularrefraktion des KCl und NaCl ist in Lsg. und im festen Zustande (als Sylvin, bez. Steinsalz) verschieden. (ZP. **4**. 553—60. 29/11. 89. Phys.-chem. Lab. Leipzig.) NERNST.

**Ernst Beckmann**, *Studien zur Praxis der Bestimmung des Molekulargewichtes aus Dampfdruckerniedrigungen.* Die von VANT' HOFF theoretisch und von RAOULT empirisch gefundene Formel, um das Molekulargewicht einer in Lsg. befindlichen Substanz aus der Dampfdruckerniedrigung der Lösung zu berechnen, fuſst bekanntlich auf dem Satze, wonach die relative Dampfdruckerniedrigung (vergl. Übersicht **89**. II. 273) gleich der Anzahl der gelösten Moleküle zur Anzahl Moleküle des Lösungsmittels ist.

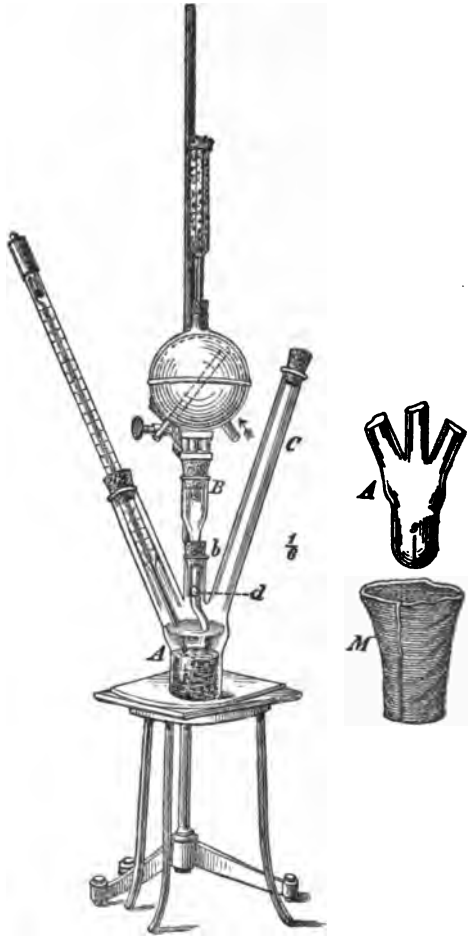


Fig. 31.

Zunächst hat Vf. die Dampfdrucke direkt durch Quecksilberhöhen zu bestimmen gesucht; hierzu verwendete er einerseits ein Barometerrohr, welches oben durch einen mit Ventilvorrichtungen versehenen Glasstopfen versehen war, um die Lsgg. bequem in die Barometerleere einführen zu können, zweitens das von GEISSLER für Alkoholbestimmungen konstruierte Vaporimeter; mittels beider Apparate lieſsen sich zwar brauchbare Bestimmungen ausführen, doch ist neben anderen Fehlerquellen der unvermeidliche Luftgehalt der Lösungsmittel (Ä., Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton etc.) so störend, daſs grobe Täuschungen möglich sind.

Sodann hat Vf. statt einer direkten Messung die an ein bestimmtes Volum Luft bei bekannter Temperatur und Druck abgegebenen Dampfmengen durch Wägung zu bestimmen gesucht, welche den Dampfdrucken proportional sind. Zu diesem Zweck wurde ein mit Ä., bez. einer äth. Lsg. beschicktes, kleines Kölbchen mittels Glasschliffen mit einem nahezu evakuierten Kolben von einem Liter Inhalt verbunden u. der Gewichtsverlust des Kölbchens ermittelt. Gleichzeitig wurde mittels Manometer der Druck im grofsen Kolben, sowie die Temperatur bestimmt. In der That lieferte Ä. als Lösungsmittel brauchbare Zahlen; doch ist auch diese Methode nicht sehr handlich und wird, wie die früheren, bei weitem von der vom Vf. ausgearbeiteten *Siedepunktsmethode* übertroffen, welche nach den vorliegenden Messungen an Sicherheit und Bequemlichkeit mit der Gefrierpunktsmethode vergleichbar ist.

Anstatt nämlich bei gleicher Temperatur die verschiedenen Dampfdrucke zu bestimmen, kann man auch die verschiedenen Temperaturen ermitteln, bei welchen Lsg. und Lösungsmittel gleichen Dampfdruck besitzen, als welchen man am einfachsten den Atmosphärendruck wählt. Für kleine Änderungen kann man unbedenklich zwischen Dampfdruckverminderung und Siedepunktserhöhung Proportionalität annehmen. Die praktische Anwendung dieses Prinzipes bot anfänglich Schwierigkeiten; mittels des beistehend abgezeichneten Apparates aber liefsen sich Messungen mit grofser Genauigkeit anstellen. Als Siedegefäfs dient (Fig 31 v. S.) das Kölbchen *A*, dessen Boden von einem mit rotem Einschmelzeglas umgebenen Platindrahtes durchsetzt ist, um eine konstante Wärmezufuhr zu erzielen und so das Stofsen zu vermeiden. Das Kölbchen wird zur Hälfte mit Granaten ausgefüllt, die ebenfalls ein gleichmäfsiges Sieden befördern. Durch den einen Tubus wird das Thermometer eingeführt, welches, um für alle Temperaturen brauchbar zu sein, mit den vom Vf. bereits früher (88. 1405) angewendeten Quecksilberreservoir versehen ist; durch den mittleren Tubus *b* geht das Rückflufsrohr *B* in der Weise, dafs das Dampfloch *d* als Weg für die Dämpfe zu dem oben mit einem Chlorcalciumrohr verschlossenen SOXHLET'schen Rückflufskühler frei bleibt. Das Kölbchen wird mit einer gewogenen Menge Lösungsmittel beschickt und, von dem Asbestmantel *M* umgeben, mittels einer möglichst konstant brennenden, passend regulierten Gasflamme erhitzt. Um die oberen Teile des Apparats gegen Erhitzung zu schützen, dienen zwei Asbestplatten als Unterlage. Nachdem eine konstante Siedetemperatur sich herausgestellt hat — diese wird als erreicht angesehen, wenn sie binnen 5 Minuten nur um $^1/_{1000}{}^0$ variiert —, wird durch das Rohr *C* der zu lösende Körper in gewogener Menge eingeführt, u. zwar feste in Pastillenform, flüssige Körper mittels der (Fig. 32) beigezeichneten Pipette. Die Temperatur, welche anfänglich ein wenig sinkt, steigt alsbald, um einen bis auf wenige $^1/_{1000}{}^0$ konstanten Stand anzunehmen. Wie bei der Gefriermethode empfiehlt es sich auch hier, mehrere Bestimmungen bei verschiedenen Konzentrationen auszuführen. Die Berechnung ist in analoger Weise mit Hilfe der jedem Lösungsmittel eigentümlichen „*molekularen Siedepunktserhöhungen*" wie bei den Gefrierpunktserniedrigungen auszuführen; es lassen sich sogar jene in ähnlicher Weise mit Hilfe einer von ARRHENIUS abgeleiteten thermodynamischen Formel berechnen:

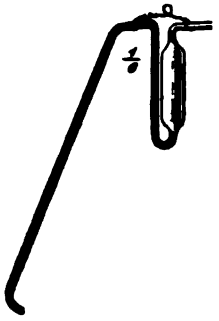


Fig. 32.

$$dT = \frac{0{,}02\,T^2}{W}\,n,$$

d. h. die Steigerung dT der Siedetemperatur T eines Lösungsmittels, welche durch Auflösen von n g-Molekülen eines fremden Körpers in 100 g Lsg. verursacht wird, ist

der aufgelösten Menge n direkt und der Verdampfungswärme W eines Lösungsmittels umgekehrt proportional. Die Versuchsergebnisse sollen in einer späteren Arbeit folgen. (ZP. 4. 532—52. 29/11. [2/10.] 89. Phys.-chem. Lab. Leipzig.) NERNST.

**Joannis**, *Bildungswärme des Kalium- und des Natriumammoniums.* Die angewandte Methode war folgende: Das alk. Ammonium wurde zuerst in einer mit Hahn geschlossenen Röhre gebildet, dann wurde das Rohr in das W. des Calorimeters getaucht und der Hahn geöffnet, sobald die Temperatur sich ausgeglichen hatte. Das Ammoniak entwich durch eine mit dem Rohre verbundene Schlange, welche gleichfalls in das Calorimeterwasser getaucht war, und entwich mit der Temperatur des letzteren. Die bei diesem Vers. absorbierte Wärme ist gleich der bei der Bildung entwickelten Wärme. Vf. fand:

| | |
|---|---|
| $NH_3$ Gas + Na fest = $NH_3Na$ fest | + 5,2 Cal. |
| $NH_3$ Gas + K fest = $NH_3K$ fest | + 6,3 Cal. |

Zieht man die latente Wärme bei der Verflüchtigung des flüssigen Ammoniaks in Betracht (4,4 Cal. nach REGNAULT), so hat man:

| | |
|---|---|
| $NH_3$ flüssig + Na fest = $NH_3Na$ fest | + 0,8 Cal. |
| $NH_3$ flüssig + K fest = $NH_3K$ fest | + 1,9 Cal. |

(Cr. **109**. 965—67. [23/12.* 89.].) SACHSSE.

## Anorganische Chemie.

**A. Fock**, *Krystallographisch-chemische Untersuchungen. Zur Kenntnis der salpetrigsauren Salze.* (Mit 15 Holzschnitten.) 1. *Salpetrigsaures Natrium*, $NaNO_2$, rhombisch; a : b : c = 0,6399 : 1 : 0,9670. Aus wss. Lsg. krystallisieren kleine, nach 010 tafelförmige Krystalle aus, bei Ggw. von Bleinitrit gröfsere dick tafelförmige, bei Ggw. von Quecksilbernitrit prismatische nach der b-Axe gestreckte.

2. *Salpetrigsaures Silber*, $AgNO_2$, rhombisch; a : b : c = 0,5704 : 1 : 0,8283. Die nadelförmigen Krystalle wurden durch Wechselwirkung der Lsgg. von Silbernitrat und Kaliumnitrit erhalten, die Analyse ergab 70,0% Ag (ber. 70,1%).

3. *Salpetrigsaures Silberammoniak*, $AgNO_2$, $NH_3$, quadratisch, u. zwar sphenoidisch-hemiedrisch; a : c = 1 : 0,6086. Die bis zu 10 mm grofsen, bisweilen stark verzerrten Krystalle wurden durch Verdunstung einer Lsg. von Silbernitrit in wss. Ammoniak erhalten und lieferten bei der Analyse 62,7% Ag (ber. 63,09%) und 8,5% $NH_3$ (ber. 9,96%).

4. *Salpetrigsaures Barium*, $Ba(NO_2)_2$, hexagonal; a : c = 1 : 2,5050. Die bis zu 10 mm grofsen Krystalle von pyramidalem Habitus wurden bei langsamer Verdunstung einer wss. Lsg. der durch vorsichtiges Glühen des Nitrats erhaltenen Verbindung gewonnen.

5. *Salpetrigsaures Bariumkalium*, $Ba(NO_2)_2.2KNO_2$, rhombisch; a : b : c = 0,5832 : 1 : ?. Durch gleichwertige Ausbildung von 110 u. 010, sowie durch Drillingsbildungen erscheinen die Krystalle pseudohexagonal. Die Begrenzungsflächen an den Polen der c-Axe sind zur Messung nicht geeignet, daher die mangelhafte Angabe der Axenverhältnisse. Die Verb. wurde durch Verdunstung einer Lsg. des Barium- u. Kaliumnitrits erhalten u. ergab bei der Analyse 34,6% Ba (ber. 34,3%) u. 19,6% K (ber. 19,6%).

6. *Salpetrigsaures Silberkalium*, $AgNO_2.KNO_2$, rhombisch; a : b : c = 0,5275 : 1 : 1,9883. Aus konz. Lsgg. von Silbernitrit und Kaliumnitrit im Überschufs setzen

sich zuerst tafelförmige, dann prismatische Krystalle ab, die sich aber identisch erwiesen und 44,9% Ag (ber. 45,12%) enthielten.

7. *Salpetrigsaures Kadmiumkalium.* Beim Verdampfen einer Lsg. gleicher Mengen von Kadmium- und Kaliumnitrit wurden zuerst dem tesseralen Systeme angehörige Würfel eines $Cd(NO_2)_2.KNO_2$, zusammengesetzten Salzes mit 39,0% Cd (ber. 38,7%) erhalten, beim weiteren Verdunsten aber entstanden zunächst Tafeln, später Prismen eines rhombischen Salzes der Zus. $Cd(NO_2)_2.2KNO_2$ mit 30,2% Cd (ber. 29,9%) und 20,7% K (ber. 20,9%). Die krystallographischen Elemente dieses zweiten Salzes wurden, wie folgt, bestimmt: a : b : c = 0,5369 : 1 : 1,9237.

8. *Salpetrigsaures Quecksilberkalium*, $Hg(NO_2)_2.2KNO_2$, rhombisch; a : b : c = 0,8695 : 1 : 0,7650, meist prismatischer, zum Teil etwas tafelförmiger Typus. Die Krystalle bilden sich beim Verdunsten einer Lsg. der beiden Nitrite.

9. *Salpetrigsaures Kupferkalium*, $Cu(NO_2)_2.3KNO_2$, rhombisch; a : b : c = 0,4992 : 1 : 0,8704. Die nach der a-Axe nadelförmig verlängerten Krystalle enthalten 15,6% Cu (ber. 15,40%) und setzen sich aus einer Lsg. von Kupfersulfat und Kaliumnitrit, letzteres im Überschufs, bei längerem Stehen ab, nachdem sich zuvor ein pulverförmiger Nd. einer nicht konstant zusammengesetzten basischen Kupferverb. gebildet hat. (ZKr. **17**. 177—90. 25/10. 89. Berlin.) NIES.

**A. Fock** und **K. Klüfs**, *Zur Kenntnis der thioschwefelsauren Salze.* (Erste Abhandlung.) *Thioschwefels. Kalium* $3K_2S_2O_3 + H_2O$ (RAMMELSBERG) monosymmetrisch, 1,5517 : 1 : 1,2142, $\beta$ 81°20′; $3K_2S_2O_3 + 5H_2O$ (DÖPPING und KESSLER) aus der Mutterlauge des vorigen, rhombisch, vielleicht hemimorph, 0,8229 : 1 : 1,4372, 2 E. circa 18° für Na-Licht in Luft, $\varrho > v$, Axenebene $\infty P \infty$; *Thioschwefelsaures Lithium* $Li_2S_2O_3 + 3H_2O$ aus $LiSO_4$ und $BaS_2O_3$ sehr zerfliefsliche Nadeln, l. in A.; *Thioschwefelsaures Ammon* aus $(NH_4)_2S_2O_3$, monosymmetrisch, 1,5677 : 1 : 1,3575, $\beta$ 85°26′. Für Kalium und Ammonsalz sind auch zahlreiche Flächen bestimmt. (B. **22**. 3096—3101. 9/12. [28/11.] 89. Berlin. II. Univ.-Lab.) WAGNER.

**C. Luedeking**, *Fortgesetzte Wirkung elektrischer Entladungen auf Jod.* Jod wurde in eine Glasröhre eingeschmolzen und durch mäfsige Erwärmung verflüchtigt. Durch die Röhre wurden Induktionsfunken geleitet. Die Farbe des Dampfes veränderte sich unter dem Einflufs der Entladungen, und nach drei Wochen war die Röhre ganz farblos, u. alles Jod war daraus verschwunden. Ähnliche Beobachtungen hatte C. P. SMYTH 1880 gemacht und aus dem Auftreten von Wasserstofflinien im Spektrum geschlossen, dafs Jod unter dem Einflufs der Entladungen in Wasserstoff übergehe. Vf. zeigt aber, dafs das Jod verschwunden war, weil es das Glas angegriffen und mit dessen Bestandteilen Jodide und Jodate gebildet hatte; die Bildung der letzteren wurde nicht direkt bewiesen, sondern nur daraus geschlossen, dafs $^1/_5$ der in der Röhre eingeschlossenen Luft, also wahrscheinlich der Sauerstoff derselben während des Versuchs verschwunden war. Die gesamte, in die Röhre eingeschmolzene Menge Jod wurde in dem W., mit dem die Röhre ausgespült wurde, wiedergefunden; die Wandungen der Röhre waren geätzt. Das Auftreten der Wasserstofflinien in den Verss. von SMYTH erklärt Vf. daraus, dafs dabei mit dem Jod wahrscheinlich etwas Wasserstoff in Form von HJ in die Röhren gekommen sei. (ChN. **16**. 1—2; St. Louis.) BODLÄNDER.

**Fr. Stolba**, *Über das Fluorborammonium.* Käufliche rohe HF wird mit soviel Borsäure versetzt, als sich darin löst, dann wird $NH_3$ bis zur alk. Rk. eingetragen und gekocht. Nun wird von der aus der rohen HF stammenden, jetzt ausgeschiedenen $SiO_2$ abfiltriert, u. man läfst das Filtrat erkalten. Dabei scheidet sich Fluorborammonium aus und wird durch mehrfaches Umkrystallisieren aus h. W. gereinigt. Es verflüchtigt sich ohne Rückstand, wenn es im Platintiegel erhitzt wird;

die frisch bereitete Lsg. reagiert schwach sauer gegen Lackmus, die Lsg. in wasserhaltigem Weingeist brennt ohne grüne Flamme. Die Substanz ist nur schwach antiseptisch und im Gegensatz zu Kieselfluorammonium nur ein schwaches Gift. $D^{17.5}$. 1,851, l. in vier Teilen W. von 16°, in 1,02—1,05 Teilen W. beim K. der Lösung. (Sitzungsber. der böhm. Ges. der Wissenschaften; CAz. **7**. 459—60.) BODLÄNDER.

**R. Wegscheider**, *Eine Verunreinigung des käuflichen Bariumcarbonats.* Vf. hat in einem Präparat eine Spur Zink gefunden; FRESENIUS bemerkt dazu, daſs in seinem Laboratorium ein nicht unbeträchtlicher Gehalt an Mangan in einem käuflichen Bariumcarbonat nachgewiesen wurde. (ZA. **29**. 20.) BODLÄNDER.

**O. Lehmann**, *Über Zwillingsbildung bei Chlorbarium.* Eine Replik gegen O. MÜGGE (**89**. II. 161). (ZKr. **17**. 269—73. 31/12. [1/3.] 89. Aachen. [Karlsruhe].) NIES.

**Crum Brown**, *Über die Entstehung des Rostes.* Die für die Entstehung des Rostes notwendigen Bedingungen sind: 1. die nackte Oberfläche des Metalls, 2. W. im flüssigen Zustande, 3. Sauerstoff, 4. $CO_2$. Die beiden Gase müssen im W. gelöst sein. Das Eisen wird nicht angegriffen in einer Atmosphäre, welche O, $CO_2$ und Wasserdampf enthält, wenn das W. sich nicht flüssig auf das Metall niederschlägt. Gasfreies W. greift Eisen bei mäſsigen Temperaturen ebenfalls nicht an, ebensowenig O in $CO_2$ allein bei Abwesenheit von W. oder W., welches nur O gelöst enthält. Dagegen findet ein Angriff statt, wenn das W. $CO_2$ enthält, indem sich zunächst Ferrocarbonat bildet; letzteres l. sich in W. mit überschüssiger $CO_2$ zu Ferrodicarbonat. Bei dieser Rk. bildet sich freier H. Setzt man das Ferrodicarbonat einer Atmosphäre aus, welche weder freien O, noch $CO_2$ enthält, so entweicht $CO_2$, und Ferrocarbonat wird gefällt; ist dagegen freier O vorhanden, so oxydiert sich das Carbonat, bildet Eisenoxydhydrat, und es entwickelt sich $CO_2$. Danach erfolgt die Bildung des Rostes in 2 Phasen: 1) bildet sich l. Ferrodicarbonat und daraus Carbonat, welches in rostfarbiges Oxydhydrat übergeht. Die im W. gel. $CO_2$, welche beim Rosten eine Rolle spielt, verschwindet nicht, sondern wird wieder ersetzt und wirkt unbegrenzt fort, solange W. und O zugegen sind. Die an der Oberfläche des Eisens vorhandene Rostschicht ist porös und hygroskopisch, was den weiteren Angriff des Metalls sehr fördert. Daher kommt es, daſs Eisen, welches zu rosten angefangen hat, mit wachsender Stärke immer weiter angegriffen wird, wenn es an dem feuchten Orte bleibt. (La Nature [27/7.* 89.]; NRd. 1889; PCH. **30**. 750. 19/12. 89.) PROSKAUER.

**Georg Kassner**, *Ein neues Verfahren zur Darstellung von Ferricyankalium.* Ferricyankalium würde weit mehr, als es bisher geschieht, zu Oxydationszwecken technisch verwendet werden, wenn das bei seiner Reduktion gebildete Ferrocyankalium leichter wieder in die Ferriverb. zurückverwandelt werden könnte (vgl. **89**. II. 906). Die Umwandlung mit Hilfe von Chlor ist unzweckmäſsig, weil durch einen Überschuſs von Chlor das Ferricyankalium zerstört wird, u. gefährlich, weil dabei häufig spontane, vielleicht durch Bildung von Chlorstickstoff bewirkte Explosionen auftreten. Vorteilhafter ist es, zur Oxydation des Ferrocyankaliums den vom Vf. entdeckten (**89**. II. 998) bleisauren Kalk, $PbO_4Ca_2$, in Ggw. von $CO_2$ anzuwenden. Durch Kochen mit Alkalicarbonaten wird derselbe in Bleisuperoxyd u. Kalkcarbonat zerlegt. Bleisuperoxyd giebt mit Ferrocyankalium nach der Gleichung:

$$2\,FeK_4(CN)_6 + PbO_2 + H_2O = Fe_2K_6(CN)_{12} + PbO + 2\,KOH$$

Ferricyankalium, Bleioxyd und Kali. Letzteres würde sich mit dem Ferricyankalium nach der Gleichung $Fe_2K_6(CN)_{12} + 2\,KOH = 2\,FeK_4(CN)_6 + H_2O + O$ umsetzen, wird aber durch die eingeleitete $CO_2$ in Pottasche verwandelt, während gleichzeitig das Bleioxyd in Bleicarbonat übergeht u. zusammen mit dem Calciumcarbonat ausfällt. Der aus gleichen Molekülen Blei- und Calciumcarbonat bestehende Nd. wird durch Glühen an der Luft zu bleisaurem Kalk regeneriert. Es ist also auf diesem Wege möglich, den Sauerstoff der Luft in aktiver Form unter vollstän-

diger Wiedergewinnung aller zur Anwendung kommenden Stoffe auf zu oxydierende Körper zu übertragen. (ChZ. **13**. 1701—2.) BODLÄNDER.

**A. Brand**, *Zusammensetzung und Krystallform einiger Produkte aus dem Bleihüttenbetriebe.* Die Krystalle der Probe 1a, ein Haufwerk dreieckiger Individuen, werden als Oktaederzwillinge, nach einer Oktaederfläche verwachsen und in der Richtung der Zwillingsaxe stark verkürzt, gedeutet und in chemischer Beziehung als isomorphe Mischung von $Cu_2S$, $Fe_2S$ u. PbS aufgefaßt. Schwefelblei anstatt Halbschwefelblei, auf welches die gefundene Schwefelmenge etwas besser passen würde, wird mit Hinblick auf den tesseral krystallisierenden Cuproplumbit angenommen, in welchem auch PbS, nicht $Pb_2S$ mit $Cu_2S$ zusammentritt. — Die zweite in deutlichen Oktaedern krystallisierende Verb. wird als isomorphe Mischung von Antimonnickel, Schwefelblei, Halbschwefelkupfer, Antimonblei und Sechstelantimonkupfer gedeutet, wodurch sich Antimonnickel, bisher nur hexagonal krystallisierend bekannt, der tesseralen Reihe RS anschließen würde. Die Analysen ergaben folgende Werte:

| | S | Sb | Pb | Cu | Ni | Co | Fe | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1a. | 18,43 | — | 18,47 | 49,73 | — | — | 13,41 | 100,04 |
| b. | 18,44 | — | 18,16 | 49,93 | — | — | n. bst. | — |
| 2a. | 0,66 | 32,80 | 19,32 | 41,25 | 4,60 | 0,48 | 0,27 | 99,38 |
| b. | 0,07 | 31,07 | 23,73 | 41,67 | | 2,49 | | 99,03 |
| c. | 0,79 | 33,75 | 15,85 | 43,17 | | 5,38 | | 98,94 |
| d. | 0,77 | 32,24 | 17,26 | 44,67 | | 4,83 | | 99,77. |

(ZKr. **17**. 264—68. 31/12. 89. Aachen. [Charlottenburg.] Anorg. Labor. der techn. Hochschule.) NIES.

**O. Lehmann**, *Über elektrolytische Krystallisation und die Dimorphie von Blei.* (Mit 2 Holzschnitten.) Während bei der elektrolytischen Abscheidung von Zinn von einer gewissen Stromstärke an das Metall sich nicht mehr als gleichmäßiger Überzug der Elektroden bildet, sondern eine skelettartige Weiterbildung erfolgt, die dann aber der Form nach sich gleich bleibt, wenn auch die Stromstärke weiter erhöht wird, tritt beim Blei bei einer gewissen Stromdichte, u. zwar leichter aus Bleizucker, als aus Bleinitrat, leichter aus konz., als verd. Lsg., eine vollkommene Änderung des Charakters des Bleiskeletts ein. Der Vf. führt die Erscheinung auf einen Wechsel des Krystallsystems zurück; während sich die tesserale Modifikation nur unterhalb einer gewissen Stromdichte bildet, entsteht oberhalb derselben eine vermutlich monokline Modifikation des Bleis. (ZKr. **17**. 274—79. 31/12. [10/10.] 89. Karlsruhe.) NIES.

**O. Luedecke**, *Krystallographische Notiz über Quecksilberoxychlorid.* Die Krystalle, welche VOLHARD durch längeres Stehenlassen einer Lsg. von Quecksilbersublimat mit essigsaurem Natron erhalten hatte, wurden mit den von BLAAS (1879) untersuchten messend verglichen, nachdem sich die chemische Übereinstimmung mit der Formel $2HgO.HgCl_2$ ergeben hatte. An den auch dem Typus nach von den BLAAS'schen Objekten verschiedenen Krystallen wurde die neue Form 11/5 ℙ 11/5 bestimmt. (ZHa. [4.] **8**. 323—24. 15/12. [25/10.] 89. Halle.) NIES.

**Raoult Varet**, *Einwirkung von Ammoniak auf die Verbindungen des Quecksilbercyanids mit Chloriden.* Zu einer Lsg. der Verb. $Hg_2Cy_2Cl_2$ in W. setzt man $NH_3$, wobei ein weißer Nd. von $HgClNH_2$ entsteht, während die Mutterlauge Cyanquecksilber und Chlorammonium enthält. Setzt man zu der Fl., nachdem man sie mit $NH_3$ behandelt hat, Cyanzink hinzu, so löst sich der entstandene Nd. auf, und die Fl. setzt beim Konzentrieren bei gewöhnlicher Temperatur Krystalle von $HgCy_2.ZnCy_2.HgCl_2.4NH_3$ ab. Bringt man $Hg_2Cy_2Cl_2$ in Berührung mit absolutem A., der mit $NH_3$ gesättigt ist, so setzt sich nach längerem Stehen ein Nd. ab, dessen Zus. $HgCl_2 3NH_3$ ist. Diese Verb. ist an der Luft sehr veränderlich und durch W. zersetzbar. Läßt man über trockenes $Hg_2Cy_2Cl_2$ bei 70° einen trockenen $NH_3$-Strom

hinweggehen, so erhält man die Verb. $2Hg_2Cy_2Cl_2 . 3NH_3$, bei stärkerem Erhitzen entsteht ein schwärzliches Pulver. Setzt man zu der Lsg. der Verb. $HgCy_2 . ZnCy_2 . HgCl_2 . 6H_2O$ tropfenweise Ammoniak, so bildet sich ein weißer Nd., ein Gemenge von Cyanzink und $HgCNH_2$, Überschuß des Fällungsmittels l. den Nd. Behandelt man die Verb. $HgCy_2 . ZnCy_2 . HgCl_2 . 6H_2O$ mit trockenem Ammoniak, so nimmt derselbe unter Verlust von W. 2 Äq. $NH_3$ auf. Bei Behandlung mit wss. Ammoniak entsteht $HgCy_2 . ZnCy_2 . HgCl_2 . 4NH_3$.

Man l. die Verb. $2HgCy_2 . CuCl_2 . 6H_2O$ in $NH_3$ auf. Die Lsg. setzt beim Konzentrieren bei gewöhnlicher Temperatur blaue Nadeln, $2HgCy_2 . CuCl_2 . 4NH_3$ ab. Die Verb. ist durch W. zersetzbar, wl. in $NH_3$, unveränderlich an der Luft und kann bis auf 100° ohne Ammoniakverlust erhitzt werden. (Cr. **109**. 941—44. [16/12.* 89.].)

SACHSSE.

## Organische Chemie.

**R. Jenßen**, *Beiträge zur krystallographischen Kenntnis organischer Verbindungen.* (Mit 26 Holzsch.) Die untersuchten Körper wurden von TH. ZINCKE, H. KLINGER und O. STANDKE dargestellt (**88**. 792; **89**. I. 321 und 675; **89**. II. 79 und 83).

I. *Die Chlorketonaphtaline*: A. *Die α-Reihe*: 1. *Trichlor-α-ketonaphtalin*: $C_6H_4 <^{CO——CCl_2}_{CCl = CH}$. F. 120—121°; monoklin; a : b : c = 1,3023 : 1 : 1,1764; ac = 82° 23′. Die Krystalle nach 001 tafelförmig.

2. *α-Tetrachlor-α-ketonaphtalin*: $C_6H_4 <^{CO——CCl_2}_{CCl = CCl}$. F. 104—105°; monoklin; a : b : c = 1,2861 : 1 : 1,2615; ac = 87° 57′. Die Krystalle der gleichzeitig erhaltenen β-Modifikation waren nicht meßbar. Krystalle nach 001 und 110 tafelförmig.

3. *Pentachlor-α-ketohydronaphtalin*: $C_6H_4 <^{CO — CCl_2}_{CCl_2 — CHCl}$. F. 156—157°; monoklin; a : b : c = 1,6665 : 1 : 1,7412; ac = 72° 5′. Krystalle nach 100 tafelförmig.

4. *Hexachlor-α-ketohydronaphtalin*: $C_6H_4 <^{CO — CCl_2}_{CCl_2 — CCl_2}$. F. 130°; monoklin; a : b : c = 1,6663 : 1 : 1,5948; ac = 59° 48′. Krystalle nach 001 tafelförmig.

Eine für diese 4 Körper beigegebene Winkeltabelle zeigt, daß über Gleichartigkeit des Systems hinaus keine großen morphologischen Ähnlichkeiten zwischen denselben bestehen.

B. *Die β-Reihe*: 1. *α-Trichlor-β-ketonaphtalin*: $C_6H_4 <^{CCl_2 — CO}_{CCl = CH}$. F. 86—87°; rhombisch; a : b : c = 0,49026 : 1 : 3,0061. Krystalle nach 001 tafelförmig.

2. *β-Trichlor-β-ketonaphtalin*: $C_6H_4 <^{CCl_2 — CO}_{CH = CCl}$. F. 95—96°; monoklin; a : b : c = 0,90166 : 1 : 0,55983; ac = 59° 57′. Krystalle meist nach der c-Axe säulenförmig.

3. *α-Pentachlor-β-ketohydronaphtalin*: $C_6H_4 <^{CCl_2 — CO}_{CCl_2 — CHCl}$. F. 123°; monoklin; a : b : c = 0,876 72 : 1 : 0,413 87; ac = 60° 57′. Krystalle nach der c-Axe säulenförmig.

4. *β-Pentachlor-β-ketohydronaphtalin*: $C_6H_4 <^{CCl_2 —— CO}_{CHCl — CCl_2}$. F. 116—117°; monoklin; a : b : c = 1,0121 : 1 : 1,3603; ac = 73° 8′. Je nachdem das Prod. aus Ä. oder Bzl. gewonnen war, unterschieden sich die Krystalle durch ihren Habitus: im ersteren Falle waren sie tafelförmig nach 001, im letzteren mehr säulenförmig nach der c-Axe.

5. *Hexachlor-β-ketohydronaphtalin*: $C_6H_4 <^{CCl_2 — CO}_{CCl_2 — CCl_2}$. F. 129°; rhombisch:

a : b : c = 0,49270 : 1 : 0,68275. Obgleich einheitlich aus Schwefelkohlenstoff gewonnen, zeigen die Krystalle zweierlei Typen: tafelförmig nach 001, säulenförmig nach der c-Axe.

6. *Verbindung von Tetrachlor-β-ketonaphtalin mit Hexachlor-β-ketohydronaphtalin*: $C_6H_4<\begin{matrix}CCl_2-CO\\CCl-CCl\end{matrix} + C_6H_4<\begin{matrix}CCl_2-CO\\CCl_2-CCl_2\end{matrix}$. F. 86—87°; rhombisch; a : b : c = 0,58904 : 1 : 0,68121. Auch hier ist der Typus der Krystalle ein verschiedener: aus Essigsäure bilden sich teils dick tafelförmige nach 001, teils pyramidale durch vorwaltendes 111, und den letzteren ähnlich sind die aus Ätherbenzin ausgeschiedenen. Morphologische Bezüge der Körper der β-Reihe unter einander u. zwischen denjenigen der α- und β-Reihe sind wenig auffallend.

II. *Die Derivate der Benzilsäure*: 1. *Benzilsäuremethylester*: $C_{12}H_{10}C(OH)CO_2CH_3$. F. 74—75°; monoklin; a : b : c = 1,89478 : 1 : 1,41740; ac = 76° 25. Krystalle nach 100 dünn tafelförmig.

2. *Benzilsäuremethylester mit Anilin behandelt;* der nach F. und chemischer Zus. mit dem vorigen identische Körper ist triklin; a : b : c = 0,513 12 : 1 : 0,766 42′ bc = 75° 8′; ac = 96° 42′; ab = 79° 55′. Typus tafelförmig nach 010.

3. *Benzilsäurebenzylester*: $C_{12}H_{10}(OH)CO_2C_7H_7$. F. 75—76°; monoklin; a : b : c = 0,58494 : 1 : 0,43101; ac = 58° 8′. Die Krystalle sind meist nach 001, seltener nach 010 tafelförmig.

4. *Diphenylanilidoessigsäuremethylester*: $C_{12}H_{10}C(NHC_6H_5)CO_2CH_3$. F. 106—107°; monoklin; a : b : c = 2,21390 : 1 : 1,74638; ac = 72° 22′. Krystalle prismatisch nach der c-Axe.

5. *Benzilid (mit Krystallbenzol)*: $C_{28}H_{20}O_4.C_6H_6$. F. 196°; quadratisch; a : c = 1 : 0,99281. Krystalle im Typus der Zirkone mit 100.111.

III. *Die Trinitroazoxybenzole:* 1. *o-Trinitroazoxybenzol*: $C_6H_4NO_2N_2OC_6H_2(NO_2)_2$. F. 186—187°; triklin; a : b : c = 0,79919 : 1 : 1,13901; bc = 91° 27′; ac = 122° 27′; ab = 91° 4′. Krystalle nach 001 tafelförmig.

2. *m-Trinitroazoxybenzol*: $C_6H_4NO_2N_2OC_6H_2(NO_2)_2$. F. 176°; triklin; a : b : c = 0,71085 : 1 : 0,01096; bc = 87° 42′; ac = 120° 30′; ab = 98° 7′. Krystalle tafelförmig nach 001.

3. *p-Trinitroazoxybenzol*: $C_6H_4NO_2N_2OC_6H_2(NO_2)_2$. F. 135—136°; triklin; a : b : c = 0,97290 : 1 : 1,05790; bc = 82° 5′; ac = 102° 43′; ab = 80° 17′. Krystalle bald mehr nach der b-Axe, bald mehr nach der c-Axe gestreckt. — Eine vergleichende Winkeltabelle zeigt nahe morphologische Bezüge zwischen den drei Körpern. (ZKr. 17. 225—52. 31/12. 89. Breslau. Min. Inst. d. Univ.) Nies.

**Georg Wagner**, *Bemerkung zu der Abhandlung: „Über die Tetrabromide des Diallyls"*. (89. II. 489.) Vf. hat 89. I. nachgewiesen, daſs Diallyl keine einheitliche Verb. ist, sondern aus zwei Isomeren besteht. Die beiden Tetrabromide müssen also nicht geometrisch isomer sein. (B. 22. 3056—57. 9/12. [18/11.] 89. Warschau.) Wgr.

**J. M. Lovén**, *Synthese der Aconitsäure aus Acetylendicarbonsäure.* Bei der Darstellung von *Acetylendicarbonsäure*, COOH.C : C.COOH aus Dibrombernsteinsäure mit überschüssigem alkoholischen Kali wurde Oxalsäure und *Aconitsäure* erhalten und dann festgestellt, daſs beide Säuren auch aus Acetylendicarbonsäure und überschüssigem alkoholischen Kali entstehen. Zwischenprodd. waren nicht zu isolieren, Vf. vermutete zunächst Bild von Oxalessigsäure nach COOK.C : C.COOK + $H_2O$ = COOK.CO.$CH_2$.COOK und Kondensation dieser mit Acetylendicarbonsäure nach:

$$\begin{matrix}COOK.CO.CH.COOK\\|\\COOK.CO.CH_2.COOK + COOK.C : C.COOK = COOK.CH : C.COOK.\end{matrix}$$

Die hierdurch gebildete Oxalaconitsäure wurde dann in normaler Weise verseift.

Vf. bestätigt die Vers. Ruhemann's (87. 432 u. 664) über die Entstehung von *Citrazinamid* aus Aconitäther, hält aber statt der dort gegebenen Formel

$NH_2.CO.C\begin{matrix}CH:C(OH)\\CH:C(OH)\end{matrix}N$ auch die Formeln $NH_2.CO.C<\begin{matrix}CH_2-CO\\CH-CO\end{matrix}>NH$ und $NH.CO.C\begin{matrix}CH=C(OH)\\CH-C\end{matrix}N(OH)$ für zulässig. (B. **22**. 3053—3056. 9/12. [18/11.] 89. Gothenburg.) WAGNER.

**C. Paal** und **C. Hermann**, *Über Derivate des Allylamins und über das Propargylamin.* Aus HENRY's Dibrompropylamin (H. I. 907) entsteht durch aufeinanderfolgende Behandlung mit alkohol. KHO und Br erst Bromallylamin, dann Tribrompropylamin, $CH_2Br.CBr_2.CH_2.NH_2$. Behandelt man dies Amin mit alkohol. KHO, so wird HBr abgespalten, aber es entsteht, zweifellos unter Ringschließung, ein sekundäres Amin, $C_3H_5NBr_2$. Vff. glauben, daß 2 Mol. zu einem gebromten Dimethylpiprazin zusammentreten, daß also die Verb. $(C_3H_5NBr_2)_2$ vorliegt.

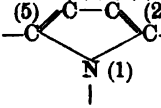
Die Umwandlung des Bromallylamins in Propargylamin, $CH:CCH_2.NH_2$, ist nunmehr gelungen, man erhält es ebenso wie aus Dibrompropylamin durch Einwirkung von $NaOC_2H_5$ auf die alkohol. Lsg. der Bromhydrate.

Sekundäre Alkylpropargylamine entstehen aus Propargylamin und Alkylhalogenen in alkohol. Lsg. oder durch $NaOC_2H_5$ aus Monalkyldibrompropylaminen.

*Dibrompropylaminbromhydrat*, $C_3H_7Br_2N.HBr$, rhomboïde Krystalle, F. 164°, wl. in h. A. und k. W., sll. h. W., kann aus h. kons. $H_2SO_4$ umkrystallisiert werden; $(C_3H_5BrNH_2)_2H_2PtCl_4Br_2$, orangerote Blättchen; $C_3H_5Br_2NH_2.HAuCl_2Br$, dunkelrote Nadeln, F. 124°, zll. in W., Bromallylamin (**89**. I. 90) wird nur dann in befriedigender Ausbeute erhalten, wenn nicht mehr als 20 g Dibrompropylamin verarbeitet werden, F. des Bromhydrats 175° nicht 223—224° (l. c.); *Tribrompropylaminbromhydrat*, Nadeln aus A., Ä., F. 210° unter teilw. Zers., krystallisiert auch in wasserhaltigen Blättern; Base $(C_3H_5NBr_2)_4$ oder $(C_3H_5NBr_2)_2$ (s. o.), gelbliches, leicht zersetzliches Öl, Bromhydrat, $C_3H_5Br_2N.HBr$, F. 214°, ll. in W., wl. in A.; $(C_3H_5Br_2N)_2H_2PtCl_4Br_2$, goldglänzende Schuppen; $C_3H_5Br_2N.HAuBrCl_2$, gelbe Krystalle.

*Propargylamin*, $C_3H_5.NH_2$, konnte noch nicht isoliert werden, zur Darstellung des Oxalats, $C_3H_5.NH_2.(COOH)_2$, Nadeln aus A., Tafeln aus h. W., F. 143°, ll. in W., wl. in A., wird überschüssiges Na — 4 Mol. statt 3 — in 10—12 Teilen A. im Einschmelzrohr gel. und das Dibrompropylaminbromhydrat eingetragen. Man schmilzt unter Kühlung ein, erhitzt $^5/_4$ Stunde im Wasserbad und destilliert aus dem Wasserbade in vorgelegte überschüssige alkohol. Oxalsäure; Propargylaminpikrat, $C_3H_5NH_2.C_6H_3(NO_2)_3.OH$, rote Tafeln, F. 189°, nl. in Ä.; Propargylaminchlorhydrat, $C_3H_5.NH_2HCl$, Blätter, ll. in W. und A., entsteht nur bei Ausschluß von W.; Propargylaminbromhydrat, $C_3H_5NH_2HBr$, Blättchen, F. 171°; *Methylpropargylamin*, $C_3H_5NH.CH_3$, gelbliche, sehr flüchtige Fl., Methylpropargylaminoxalat, $C_3H_5.NHCH_3C_2H_2O_4$, Nädelchen aus verd. A., F. 141°, w. l. in A.; Isoamylpropargylamin, $C_3H_5.NO.C_5H_{11}$ aus i-Amyldibrompropylamin (**89**. I. 90), wurde als Oxalat, $C_3H_{15}N.C_2H_2O_4.H_2O$, Nadeln aus W., F. 204°, analysiert. *i-Amylpropargylaminbromhydrat*, $C_3H_5.NH.C_5H_{11}.HBr$, Blätter, F. 186°. (B. **22**. 3076—85. 9/12. [27/11.] 89. Erlangen. Univ.-Lab.) WAGNER.

**C. Paal** und **N. P. Braikoff**, *Über einige neue Pyrrolderivate.* Pyrrolderivate entstehen bekanntlich aus p-Diketonen mit Ammoniak und primären Aminen. Aus

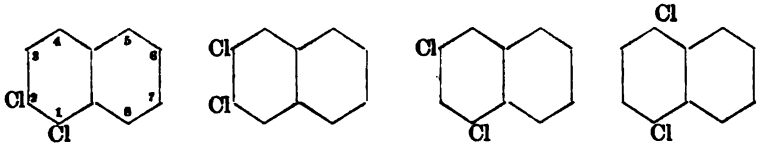
—CO—CH—CH—CO— wird  (Vergl. u. a. KNORR **87**. 716.)

Als v-Diketon reagiert auch der Phenacylbenzoylessigester, $C_6H_5.CO.CH_2.CH(COOC_2H_5).CO.C_6H_5$, die mit Ammoniak und Anilin entstehenden Verbb. sind von KAPF und PAAL (**88**. 1608) beschrieben. Die weitere Unters. gab glatte Reaktionsfähigkeit mit

o- und p-Toluidin, as-m-Xylidin, α- und β-Naphtylamin, o-Amidophenol und p-Phenylendiamin, dagegen Indifferenz gegen Äthylamin, Allylamin, Äthylendiamin, Glycocoll und m-Amidobenzoësäure.

*(1)-o-Tolyl-(2,5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäureester*, $C_{36}H_{29}NO_2$, *(1)-o-Tolyl-(2,5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäure*, $C_{34}H_{19}NO_2$, Nadeln aus A., ll. in A., Ä. Essig und Bzl., F. 134—135°, Schüppchen aus h. Eisessig, F. 226—227°, zwl. in Ä., A., Bzl., sublimiert unzersetzt; *(1)-o-Tolyl-(2,5)-diphenylpyrrol*, $C_{23}H_{19}N$, Nadeln aus A., F. 114 bis 115°, F. oberhalb 300°; *(1)-p-Tolyl-(2,5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäureester*, $C_{36}H_{29}NO_2$, Nadeln aus h. Eisessig, F. 145°, ll. in h. A., Bzl. und Ä., wl. in Lg.; *(1)-p-Tolyl-(2,5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäure*, $C_{34}H_{19}NO_2$, Blättchen aus h. Eisessig, F. 205 bis 206°, zll. in h. Eisessig, ll. in sd. Nitrobzl., wl. in Ä., A., Bzl., nl. in Lg., sublimiert unzersetzt; *(1)-p-Tolyl-(2,5)-diphenylpyrrol*, $C_{23}H_{19}N$, schon von BAUMANN (87. 899) beschrieben; *(1)-m-Xylyl-(2,5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäureester*, Öl, da die Säure $C_{35}H_{31}NO_2$, Nädelchen aus Eisessig, F. 253—254°, l. in h. A. und Bzl. unzersetzt; *(1)-m-Xylyl-(2,5)-diphenylpyrrol*, $C_{24}H_{21}N$, Nadeln, F. 147—149°, ll. besonders in Ä. und Bzl.; *(1)-α-Naphtyl-(2,5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäureester*, $C_{39}H_{29}NO_2$, Nadeln oder lange Blättchen, F. 181—182°, ll. in sd. Alkohol und Eisessig, weniger in Bzl.; *(1)-α-Naphtyl-(2,5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäure*, $C_{37}H_{19}NO_2$, Blättchen, F. 271,5 bis 272°, wl. in sd. A. und Bzl., nl. in Bzl.; *(1)-α-Naphtyl-(2,5)-diphenylpyrrol*, $C_{36}H_{19}N$, Nädelchen, F. 148—149°; *(1)-β-Naphtyl-(2,5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäureester*, $C_{39}H_{29}NO_2$, Nädelchen aus h. A. oder Eisessig, F. 181—182°; *(1)-β-Naphtyl-(2,5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäure*, $C_{37}H_{19}NO_2$, Blättchen, aus h. Eisessig, F. über 350°; *(1)-β-Naphtyl-(2,5)-diphenylpyrrol*, $C_{36}H_{19}N$, flache Nadeln oder längliche Blättchen, F. 207—208°, l. in h. A., Eisessig und Bzl.; *(1)-o-Oxyphenyl-(2,5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäureester*, $C_{35}H_{21}NO_3$, Prismen aus A. oder Essigsäure, F. 158—159°, ll. in org. Lösungsmitteln; *(1)-o-Oxyphenyl-(2,5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäure*, $C_{33}H_{17}NO_3$, Nadeln aus Eisessig, F. 244—245°, unzersetzt flüchtig, ll. in A., Ä., Eisessig, wl. in Bzl., Chlf., Lg.; *(1)-o-Oxyphenyl-(2,5)-diphenylpyrrol*, $C_{32}H_{17}NO$, gelbliche Nadeln aus Eisessig, F. 175—176°, ll. in wss. Alkali, in Ä., A., Eisessig, Bzl.; *(1)-p-Phenylendi-(2,5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäureester*, $C_{44}H_{36}N_2O_4$, gelbliche Schüppchen aus A., F. 249—250°, l. in A., Eisessig und Bzl.; *(1)-p-Phenylendi-(2,5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäure*, $C_{40}H_{28}N_2O_4$, Krystalle aus h. A., F. über 300°, zll. in A., Eisessig, wl. in Bzl. und Lg. (B. 22. 3086—96. 9/12. [27/11.] 89. Erlangen. Univ.-Lab.) WGR.

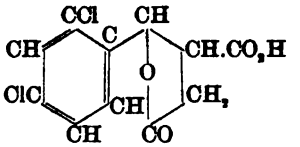
**Eduard Schwechten,** *Über isomere Dichlorbenzaldehyde und die sich von ihnen ableitenden Naphtalinderivate.* Mit der Erkenntnis der Konstitution der Chlorsubstitutionsprodukte des Naphtalins, in welche die Hydroxyl-, Nitrosyl- etc. Verbb. übergeführt werden können, wird die Konstitutionsbestimmung der Naphtalinderivv. sehr erleichtert. Vorliegende Arbeit beschäftigt sich nun mit der Synthese folgender vier nur in einem Kerne substituierter Dichlornaphtaline:



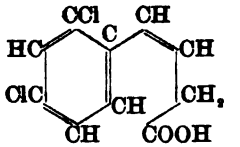

1-2-Dichlornaphtalin 2-3-Dichlornaphtalin 1-3-Dichlornaphtalin 1-4-Dichlornaphtalin.

Vf. kondensierte zunächst genau bekannte disubstituierte Benzaldehyde mit Bernsteinsäure zu Dichlorphenolparaconsäuren, aus welchen durch geeignetes Erwärmen die entsprechenden Dichlorphenylisocrotonsäuren und Dichlor-α-naphtole von bestimmter Konstitution erhalten wurden. Diese Konstitution ist dann für die aus den letzteren durch Ersatz des Hydroxyls entstehenden Naphtalinderivate entscheidend. o-p-Di-

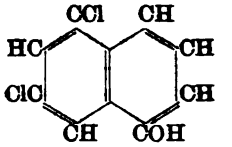
chlorbenzaldehyd, $C_6H_3Cl_2.COH(COH:Cl_2 = 1:2:4)$, liefert z. B. die folgenden Produkte:



o-p-Dichlorphenylparaconsäure



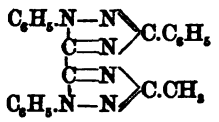
o-p-Dichlorphenylisocrotonsäure



2-4-Dichlor-8-Naphtol.

Zur Darst. der Dichlorbenzaldehyde ging Vf. von den Dichlortoluolen aus, welche in Dichlorbenzalchloride und diese in Dichlorbenzaldehyde übergeführt wurden. Es werden folgende Verbb. beschrieben: 1. o-p-Dichlortoluol, $C_6H_3Cl_2CH_3(CH_3:Cl_2 = 1:2:4)$, (K. 196—197,5°, wasserhelle Fl.); 2. o-Dichlortoluol, $CH_3:Cl_2 = 1:3:4$ (K. 205—208°); 3. o-p-Dichlorbenzaldehyd, $C_6H_3Cl_2CHO(CHO:Cl_2=1:2:4)$, (K. 231 bis 245°, F. 70—71°, schneeweiße Prismen); 4. p-Dichlorbenzaldehyd, $(CHO:Cl_2 = 1:2:5$, F. 57—58°, Nadeln aus A.), liefert bei der Oxydation Dichlorbenzoësäure (F. 152—153°), und diese p-Dichlorbenzol (F. 53—54°), wodurch die Konstitution feststeht; 5. o-Dichlorbenzaldehyd, $(CHO:Cl_2 = 1:3:4)$, (F. 43—44°, K. 247—248°). Diese Dichlorbenzaldehyde geben beim Erhitzen mit Bernsteinsäureanhydrid und Kaliumacetat auf 130—140° folgende Verbb.: 1. o-p-Dichlorphenylparaconsäure, $C_{11}H_8Cl_2O_4$ (F. 164,5—165,5°, weiße glänzende Blättchen), färbt sich mit konz. Schwefelsäure braun, schmeckt bitter. 2. p-Dichlorphenylparaconsäure, $C_{11}H_8Cl_2O_4 + H_2O$ (F. 197—198°, weiße, seideglänzende Blättchen), bräunt sich mit konz. Schwefelsäure. 3. o-Dichlorphenylparaconsäure (F. 136—137°, schneeweiße Nadeln), färbt sich mit konz. Schwefelsäure schwarzbraun. Die Dichlorphenylparaconsäuren liefern bei geeignetem Erwärmen zuerst unter Abspaltung von Kohlensäure drei isomere Dichlorphenylisocrotonsäuren, aus denen bei höherer Temperatur die entsprechenden Dichlor-$\alpha$-naphtole entstehen. Solche Verbb. sind: 1. p-Chlorphenylisocrotonsäure, $C_{10}H_9ClO_2$ (F. 108—109°, kleine Nädelchen, giebt das von R. KIRCHHOFF aus der p-Chlorphenylparaconsäure erhaltene Chlornaphtol (F. 123°). 2. o-p-Dichlorphenylisocrotonsäure (F. 120—121°, weiße Prismen), giebt beim weiteren Erhitzen das 2-4-Dichlor-8-naphtol (F. 132°, hellgelbe Prismen, mit 1-4-Diazonaphtalinsulfosäure in alkalischer Lsg. intensive Purpurfärbung). 3. p-Dichlorphenylisocrotonsäure (F. 148—149°, weiße Prismen), giebt 1-4-Dichlor-8-naphtol (F. 114—115°, krystallinisch, mit 1-4-Diazonaphtalinsulfosäure tief dunkelviolett). 4. o-Dichlorphenylisocrotonsäure (F. 63—64°, weiße Nädelchen). Aus der o-Dichlorphenylparaconsäure ließen sich die Verbb. 2-3-Dichlor-8-naphtol und 1-2-Dichlor-8-naphtol erwarten, und erhielt Vf. in der That zwei Verbb. von den FF. 149—150° und 83—84°, welche sich auch durch verschiedene Löslichkeit, verschiedene Farbenreaktionen etc. voneinander unterschieden, welche aber wegen der geringen Menge noch nicht weiter untersucht werden konnten. Aus den Naphtolen gewann Vf. durch Erhitzen mit Ammoniak auf 300° die Naphtylamine, welche ihrerseits durch Diazotieren etc. die Dichlornaphtaline lieferten. Es werden folgende Verbb. beschrieben: 1. 2-4-Dichlor-8-naphtylamin (F. 116—117°, Nädelchen), aus welchem das mit dem von CLEVE dargestellte identische 2-4-Dichlornaphtalin (F. 60—61°, weiße Nädelchen) entsteht. 2. 1-4-Dichlor-8-naphtylamin (F. 68—69°, seideglänzende Blättchen), konnte wegen Mangel an Material noch nicht in das entsprechende Dichlornaphtalin übergeführt werden. (ZHa. **62**. 239—68. Halle. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

**J. A. Bladin**, *Über einige neue Ditriazolverbindungen*. Aus Essigsäureanhydrid und Cyanphenylhydrazin entsteht *Bisphenylmethyltriazol*:



(**89**. I. 581). Analog wurden Verbb. aus Propionsäure und Benzoylchloranhydrid, sowie mit Cyan-p-tolylhydrazin dargestellt.

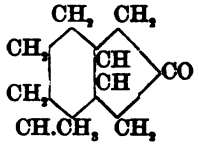
*Bisphenyläthyltriazol*, $C_{20}H_{20}N_6$, Prismen aus A., F. 186,5—187°, nl. in W., ll. in A., $C_{20}H_{20}N_6 2HCl$, mikroskopische Prismen, wird durch W. zers.; *Bisdiphenyltriazol*, $C_{22}H_{20}N_6 + 2H_2O$, Nadeln aus A., F. 257—258°, wl. in A., swl. in Ä., nl. in W.; *Bis-p-tolylmethyltriazol*, $C_{20}H_{20}N_6$, prismatische Nadeln aus A., F. 259—260°, zll. in A., wl. in Bzl., nl. in W., Chlorhydrat ist ll.; *Bis-p-tolyläthyltriazol*, $C_{22}H_{24}N_6$, F. 202—203°, ll. in A. und Bzl., nl. in W.; *Bis-p-tolylphenyltriazol*, $C_{20}H_{24}N_6 + 2H_2O$, mikroskopische Nädelchen aus A., $C_{20}H_{24}N_6 + C_6H_6$, Blättchen aus Bzl., F. ca. 300°, zll. in Bzl., wl. in A. (B. **22**. 3114—17. 9/12. [28/12.] 89. Upsala. Univ.-Lab.) WAGNER.

**J. E. Marsh**, *Untersuchungen über die Chemie der Camphersäuren.* Durch Einwirk. von $PCl_5$ auf Camphersäure, wurde Camphorylchlorid, $C_{10}H_{14}O_2Cl_2$, erhalten und durch Destillation bei vermindertem Druck, $K_{15}$.140°, gereinigt. Wenn die Temperatur nicht über 100° steigt, entsteht auch bei Ggw. eines grofsen Überschusses von $PCl_5$ nur diese Verb., bei Erwärmung auf dem Sandbade am Rückflufskühler wird Chlorcamphorylchlorid, $C_{10}H_{13}O_2Cl_3$, erhalten. Es gelang nicht, diesen Körper, ähnlich wie Phtalyl- oder Succinylchlorid, in ein Lacton umzuwandeln. Wird das aus gewöhnlicher Rechtscamphersäure erhaltene Chlorid, $C_{10}H_{14}O_2Cl_2$, allmählich zu etwa der zehnfachen Menge h. W. gefügt, so entsteht ein Anhydrid und eine neue linksdrehende Camphersäure, daneben noch ein Gemisch dieser mit der Rechtscamphersäure, welche als Ausgangsmaterial gedient hatte. Durch kohlensaure Alkalien wird die Säure von dem ungelöst bleibenden Anhydrid getrennt. Das letztere wandelt sich durch Lsg. in h. Natronlauge und Fällung mit HCl in die Rechtscamphersäure um, deren $\alpha_D$ = + 48° 25′ ist. Die von dem Anhydrid durch kohlensaures Kali getrennte links drehende Camphersäure hat $\alpha_D$ — 48,09, ihr F. ist 170°, der der Rechtscamphersäure 185°. Ihr Bariumsalz ist ll. u. amorph, das der rechts drehenden Säure ebenfalls ll., aber krystallinisch. Bei Behandlung mit Acetylchlorid verwandelt sich die rechts drehende Säure in das Anhydrid, die links drehende nicht. Destilliert man die letztere, so geht bei 294° das Anhydrid der rechts drehenden Säure über. Es ist also möglich, die Rechtscamphersäure durch Vermittelung des Chlorids in Linkscamphersäure, und diese mittels des Anhydrids in Rechtscamphersäure überzuführen. Ein Gemisch beider Säuren hat keinen bestimmten F., bildet also keine Verb., wie etwa die Traubensäure eine solche ist. Man kann durch Behandlung mit Acetylchlorid leicht ein solches Gemisch zerlegen, indem dabei die Linkssäure nicht angegriffen, die Rechtssäure aber in ihr Anhydrid verwandelt wird. Das Chlorid ist, wiewohl aus ihm beide gleich stark, aber entgegengesetzt drehenden Säuren hervorgehen, selbst nicht inaktiv, sondern hat eine geringe Linksdrehung von etwa —3,7°.

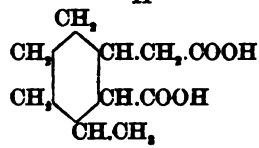
Vf. glaubt nicht, dafs die beiden Camphersäuren als die optisch entgegengesetzten Isomeren anzusehen seien, sondern nimmt an, dafs eine Isomerie, ähnlich wie bei Fumar- und Maleïnsäure, vorliege. Die Linkscamphersäure entspricht der Maleïnsäure und die Rechtscamphersäure der Fumarsäure. Die von CHAUTARD durch Oxydation von Linkscampher erhaltene Linkscamphersäure ist wahrscheinlich die der Maleïnsäure entsprechende optisch entgegengesetzte Isomere der Rechtscamphersäure, während die der Fumarsäure korrespondierende Rechtscamphersäure noch nicht entdeckt ist und vielleicht aus der CHAUTARD'schen Säure durch Verseifung von deren Chlorid gewonnen werden wird. Dem Campher schreibt Vf. die Formel I, den Camphersäuren die Formel II zu, wobei die „maleïnoiden" Camphersäuren die Gruppen COOH und $CH_2$.COOH auf derselben Seite der Ebene des Benzolringes haben, III,

während bei den „fumaroiden“ Säuren diese beiden Gruppen sich auf den zwei verschiedenen Seiten der Ebene befinden, IV.

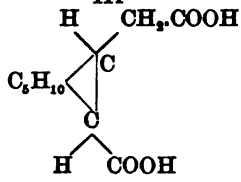
I



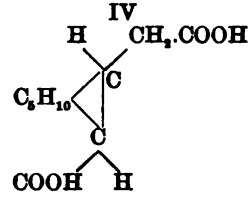
II



III



IV



Für die Nomenklatur wählt Vf. die von BAEYER für die Unterscheidung der Hydroterephtalsäuren eingeführte Bezeichnungsart. Danach werden die Säuren, in denen die Carboxylgruppen sich auf einer Seite der Ebene befinden, als *Cis*-, die anderen Säuren, von Formel IV, als *Trans*-Säuren bezeichnet. Die vom Vf. neu dargestellte Säure ist also *Linkstranscamphersäure*, die CHAUTARD'sche Linksciscamphersäure, die gewöhnliche Camphersäure ist Rechtsciscamphersäure.

Die von FRIEDEL (**89**. II. 82) beschriebene Linkscamphersäure scheint mit der vom Vf. beschriebenen identisch, seine Mesocamphersäure aber ein Gemisch dieser mit der gewöhnlichen Camphersäure zu sein. (ChN. **60**. 307—9; nach Vortrag gehalten in der Royal-Society [5/12.* 89.].) BODLÄNDER.

**Friedrich Selle**, *Über die Alkaloide der Wurzel von Stylophoron diphyllum und Chelidonium majus. (Ein Beitrag zur Kenntnis der Papaveraceenalkaloide).* Chelidonin hat nach Vf. in Übereinstimmung mit A. HENSCHKE die Zus. $C_{20}H_{19}NO_5$, und war zu untersuchen, ob das in der Wurzel von Stylophoron vorkommende Alkaloid ebenfalls Chelidonin ist. Vf. gewann das fragliche Alkaloid durch Behandeln der Wurzel mit schwefelsäurehaltigem W., A., Ammoniak, wobei schliefslich nach dem Reinigen dem Chelidonin ähnliche Krystalle erhalten wurden. Das Stylophorin schm. wie das Chelidonin bei 135° (E. SCHMIDT und EYKMANN), beide haben dieselbe Zus., beide zeigen dieselben Alkaloidrkk., so dafs sie identisch sind. Aufser dem Stylophorin erhielt Vf. noch ein in Nadeln krystallisierendes Alkaloid (F. 193 bis 195°), welches u. a. mit dem FROEHDE'schen Reagens: gelb, grün, blaugrün, intensiv blau und blaugrün, mit ERDMANN's Reagens: gelb, prächtig grün, vom Rande her vorübergehend blau, dann schmutziggrün mit Vanadinschwefelsäure: grün, blaugrün, sehr schön blau lange Zeit, dunkel blaugrün reagiert.

Ferner wurde noch ein chelerythrin- oder sanguinarinartiger Körper an der Fluoreszenz der äth. Lsg. der freien Base und an der roten Farbe der Salze erkannt, und scheint dieses oder ein ähnliches Alkaloid den mit gelbem oder rotem Saft versehenen Papaveraceen eigen zu sein. Das chelerythrinartige Alkaloid zeigt u. a. folgende Rkk.: a. mit konz. Schwefelsäure: gelb, grünlich, rotbraun, b. mit Quecksilberchlorid: rotgelbe Fällung. Hinsichtlich der physiologischen Eigenschaften scheinen nach Prof. HANS MEYER Chelidonin und Morphin einander verwandt zu sein. Eine 5%ige Lsg. bringt bei Fröschen zentrale Lähmung hervor, während die Erregbarkeit der motorischen Muskeln intakt bleibt. Stärkere taktile Reize rufen Reflexbewegungen hervor, und gleicht der ganze Zustand in vieler Beziehung der Morphinnarkose. Da beim Erhitzen mit Jodwasserstoff kein Jodmethyl gebildet wird,

so enthält die Base keine Methoxylgruppe, was der Vermutung von A. HENSCHKE widerspricht.

Außer Chelidonin und Chelerythrin befinden sich im Chelidonium majus noch weitere drei Alkaloide, so daß jetzt folgende bekannt sind: 1. *Chelidonin.* 2. *α-Homochelidonin*, $C_{19}H_{15}(OCH_3)_2NO_5$ (F. 182°, farblose Krystalle), mit ERDMANN's Reagens rotgelb. 3. *β-Homochelidonin*, $C_{19}H_{15}(OCH_3)_2NO_5$ (F. 155°, weißes, grobkrystallinisches Pulver), mit ERDMANN's Reagens gelblich, rasch in schön violett übergehend, sehr beständig, blauviolett, schmutzigviolett. 4. *Chelerythrin.* 5. *Protopin*, $C_{20}H_{19}NO_5$ (F. 205°, farblose, monokline Krystalle), mit ERDMANN's Reagens grün, violett, *kornblumenblau*, schmutzigblau, schön grün. Das Protopin enthält keine Methoxylgruppe. Diese drei neuen im Chelidonium majus gefundenen Basen liefern gut krystallisierende Salze, von welchen Vf. das salzsaure Salz und die Doppelsalze mit Platinchlorid, Goldchlorid, z. B. *α-Homochelidoningoldchlorid*, $C_{21}H_{21}NO_5HClAuCl_3$ (gelbrote Nadeln), beschreibt. Schließlich stellt Vf. in einer Tabelle die Löslichkeitsverhältnisse, Rkk. etc. dieser neuen Alkaloide zusammen. (ZHa. **621**. 269—320. [Juli 89.] Marburg.) WACHTER.

**O. Luedecke.** *Krystallographische Notizen. Die Krystallform des Chelidonins.* (S. vorst. Ref.) Monoklin; a : b : c = 0,9817 : 1 : 1,1718; ac = 86° 29′. Einige an unvollkommenen Krystallen des *Stylophorins* ausgeführte Messungen ergaben krystallographische Identität zwischen den beiden Körpern. — *Alkaloid II aus Chelidonium majus;* rhombisch; a : b : c = 0,2642 : 1 : 0,6441. — *Alkaloid V aus Cheltdonium majus;* monoklin; a : b : c = 0,466 : 1 : 0,616; ac = 56° 17′. (ZHa. [4.] **8**. 321—23. 15/12. [25/10.] 89. Halle.) NIES.

**A. Aignan**, *Fälschung des französischen Terpentinöls.* Dieselbe besteht in dem Zusatze von Harzöl, darf aber 5% nicht überschreiten, da sonst das Terpentinöl klebrig und von eigentümlichem Geruche wird. Man erkennt die Fälschung durch das Rotationsvermögen. Das Terpentinöl hat eine ziemlich konstante Rotation. Vf. hat in 16 verschiedenen Proben, von verschiedenem Ursprung und nach verschiedenem Verfahren bereitet, Zahlen gefunden, welche für $\alpha_D$ zwischen —60° 26′ bis —63° 20′ schwankten. Ein Zusatz von 5% Harzöl zu einem solchen Terpentinöl gab aber $\alpha_D$ = —54°, also eine Verminderung des Mittels obiger Zahlen —61° 30′ um 7° 30′. Die Harzöle, welche durch trockene Destillation des Kolophoniums erhalten werden, lassen sich auf drei Typen zurückführen, welche ein verschiedenes Rotationsvermögen besitzen; Verf. giebt ein Verfahren an, nach welchem man aus der Drehung berechnen kann, wie groß der Zusatz an Harzöl gewesen ist. (Cr. **109**. 944—46. 16/12. 89.) SACHSSE.

**Karl Nicolaysen**, *Über norwegisches Kümmelöl.* Zwei Sorten von norwegischem Kümmel gaben bei Destillation im Dampfstrom bez. 6,1 und 6,4% Kümmelöl von D. 0,9048—0,9064. Bei der fraktionierten Destillation werden aus dem Kümmelöl 47,1—48,9% des wertvolleren Bestandteiles *Carvol* erhalten, während die mitteleuropäischen Öle bei D. 0,921 64,5% Carvol enthalten. (ChZ. **13**. 1704—5.) BODLÄNDER.

## Agrikulturchemie.

**Wilhelm Cohn**, Mit bezug auf einen von ihm unlängst veröffentlichten *Überblick über die künstlichen Düngemittel*, der Anstoß erregt hat wegen der darin enthaltenen Bemerkungen über den *Superphosphatgips*, will Vf. seine Ansicht darüber näher begründen. Daß derselbe ein gutes Einstreumittel ist und bis zu 8% wasserlösliche Phosphorsäure enthalten kann, wird zugegeben. Dagegen ist die N-bindende Wirk. dieses Superphosphatgipses noch nicht einmal so groß, wie die des einfach gemahlenen Düngergipses, wofür die Unterss. von KÖNIG (in dessen Werke „Wie kann der Land-

wirt den N-Vorrat in seiner Wirtschaft erhalten") den Beleg geben. Es kann sich also nur darum handeln, ob die gleichzeitig mitgelieferte Phosphorsäure einen so hohen Wert hat, daſs der Landwirt das Präparat wesentlich höher bezahlen kann als den gewöhnlichen Gips. In den Fällen, wo die Transportkosten sehr gering sind, soll dies zugegeben werden, aber die Provinzen (Brandenburg, Posen, Pommern, Preuſsen und Schlesien), wo Fabrikorte für Superphosphatgips fehlen, haben eine viel zu hohe Fracht, als daſs der Bezug noch lohnend sein könnte. (ChZ. **13**. 1671. 18/12. 89.) SACHSSE.

**R. W. Bauer**, *Beiträge zur Frage der Düngung auf Grund der Bodenanalyse.* Es werden die Analysenresultate verschiedener Bodensorten mitgeteilt, und damit wird die Menge des Stickstoffes und der Aschenbestandteile, die von dem Boden geerntet werden sollen, verglichen. Vom preuſsischen Morgen sollen geerntet werden, in Kilogramm der einzelnen Stoffe ausgedrückt:

| | N | $P_2O_5$ | $SO_3$ | CaO | MgO | $K_2O$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Hafer: | | | | | | |
| Körner 1500 . . | 26,4 | 10,2 | 0,75 | 1,50 | 2,85 | 7,2 |
| Stroh 2500 . . | 14,0 | 7,0 | 5,0 | 10,75 | 5,75 | 40,75 |
| Winterroggen: | | | | | | |
| Körner 800 . . | 14,05 | 6,8 | 0,16 | 0,4 | 1,6 | 4,64 |
| Stroh 2000 . . | 8,0 | 5,0 | 3,20 | 6,2 | 2,4 | 17,2 |
| Sommerweizen | | | | | | |
| Körner 750 . . | 15,375 | 6,75 | 0,15 | 0,375 | 1,65 | 3,9 |
| Stroh 1400 . . | 7,84 | 3,5 | 1,68 | 3,64 | 1,26 | 15,4 |
| Sommergerste, 4 zeilige | | | | | | |
| Körner 1500 . . | 24,0 | 8,4 | 0,75 | 0,15 | 3,15 | 4,2 |
| Stroh 2500 . . | 16,0 | 4,75 | 4,5 | 8,25 | 3,0 | 26,75 |
| Kartoffeln | | | | | | |
| Knollen 8000 . . | 27,2 | 12,8 | 4,8 | 2,4 | 4,50 | 46,4 |
| Kraut 800 . . | 3,67 | 1,28 | 1,04 | 5,12 | 2,14 | 1,01 |

(ChZ. **13**. 1705.) BODLÄNDER.

**J. Michalowsky**, *Die Ertragsfähigkeit der Luzerne verschiedener Herkunft.* Unter den Landwirten ist die Ansicht vertreten, daſs der französische, namentlich provencer Same dem anderer Herkunft bei weitem überlegen sei. Die Bevorzugung des französischen Saatgutes hat zwar einige Berechtigung in den besseren äuſseren Eigenschaften des Kornes, es finden sich aber unter den ungarischen Sorten grobkörnige Posten, welche den französischen gar nicht nachstehen. Vf. teilt einen Vers. von STEBLER in Zürich mit, welcher auf je 2 qm groſsen Beeten vier Luzernesorten aussäte. An Grünfutter wurde von einem Beete und in einem Schnitte im Mittel von vier Versuchsjahren geerntet:

provencer Luzerne 4,24 kg, deutsche Luzerne 4,60 kg,
italienische „ 4,78 „ ungarische „ 4,51 „.

Hiernach zeichnet sich keine Sorte vor der anderen durch besondere Ertragsfähigkeit aus. Zu gleichem Ergebnis führten auf der Samenprüfungsanstalt in Hohenheim ausgeführte Verss. Man kann daher demjenigen Saatgute, einerlei welcher Abstammung, den Vorzug geben, welches neben hoher Reinheit und Keimfähigkeit und völliger Seidefreiheit am billigsten ist. Dagegen ist die Verwendung der amerikanischen Luzerne trotz ihrer Grobkörnigkeit wegen starker Verunreinigung mit einer besonderen Art Seide von ungewöhnlich groſsen Körnern zu vermeiden. (Bied. **18**. 785. Nov. 89.) SACHSSE.

**H. W. Wiley**, *Zusammensetzung der Sorghosamen.* Die groſse Anzahl von Proben dieser Samen, welche Vf. untersuchte, stammte aus den verschiedensten Gegenden. Vf. giebt tabellarische Zus., sowie eine Beschreibung ihrer sonstigen Eigen-

schaften. (Sep. 1—11; Vortrag in der landwirtschaftlichen Versammlung in Toronto, Canada. [August. 89.]) SACHSSE.

**Otto Förster,** *Apparat zum Trocknen von Futtermitteln in indifferenten Gasen.* Um Futtermittel, welche trocknende Öle enthalten, sowie das daraus gewonnene Fett beim Trocknen vor dem oxydierenden Einfluſs der atmosphärischen Luft zu bewahren, beschreibt Vf. einen Trockenapparat. Derselbe besteht im wesentlichen aus einem kupfernen Wasserbade, welches einen zur Aufnahme der Substanz dienenden Einsatz enthält, welcher einige Zentimeter von den Wandungen des äuſseren Gefäſses entfernt bleibt. Das letztere ist an seinem oberen Rande mit einer Rinne versehen, in welche ein das ganze schlieſsender Deckel paſst. Die Rinne wird mit WOOD'schem Metall (F. 70°) gefüllt, so daſs hierdurch ein luftdichter Abschluſs des Apparates erzielt wird. Auſserdem hat der Apparat ein Zu- und Ableitungsrohr für das Gas, in welchem getrocknet werden soll, ein Ableitungsrohr für die Wasserdämpfe und ein Wasserstandsrohr. (ChZ. **13**. 1669. 18/12. 89.) SACHSSE.

**J. B. Lawes** und **J. H. Gilbert,** *Versuche über Ensilage in England.* Vf. haben seit 1884 Vers. in groſsem Maſsstab sowohl über die Stoffveränderungen und Verluste des Einsäuerungsprozesses, als auch über den Nährwert ensilierten Grünfutters angestellt. Die Unters. über die chemische Zus. des Sauerheues führte zu folgenden Resultaten. Die prozentische Menge der Holzfaser ist beträchtlich höher, als sie in der frischen Substanz war, und es kann daher eine Reduktion in dem Gehalte an Holzfaser durch die Gärungsprozesse nicht konstatiert werden. Durch dieselben tritt ferner nicht nur ein N-Verlust ein, sondern das Eiweiſs zerfällt auch teilweise in Stoffe, welche gar keinen oder einen geringeren Nährwert haben. Ein Mastversuch mit Ochsen ergab, daſs gut zubereitetes Sauerfutter aus Rotklee ein sehr gutes Futter für dieselben ist, während ein Versuch mit Milchkühen gegen andere Futter einen deutlichen Unterschied in der Lebendgewichtzunahme zeigte. Es war bei den Milchkühen unter dem Einflusse von Sauerfutter aus Rotklee weniger Milch, aber mehr Lebendgewicht produziert worden, als bei der Darreichung einer an Trockensubstanz gleichen Menge Rüben, wogegen Sauerfutter aus Wiesenheu in keiner Weise den Effekt der Rüben ausüben konnte. Die Ergebnisse der Fütterungsverss. sprechen deutlich für die bessere Qualität der Milch von mit Rüben gefütterten Tieren. Die Milch der Sauerfutterabteilung hatte einen schwachen, durchaus nicht unangenehmen Geruch, welcher als heuartig bezeichnet werden kann. Die Butter daraus war gelber als die der Rübenabteilung, aber im Geschmack konnte kein Unterschied konstatiert werden. (Bied. **18**. 736—45. Nov. 89.) SACHSSE.

**J. Augustus Völcker,** *Versuch über Ensilage.* Es sollte im wesentlichen der Wert des Sauerfutters als Mastfutter für Rinder festgestellt werden. Die Verss. wurden in den Jahren 1884/85 begonnen und ergaben in guter Übereinstimmung ein für Sauerfutter wenig günstiges Resultat. Weder die Einsäuerung von Wiesenheu, noch die von Gras giebt ein Prod., welches in seinem Nährwert mit Rüben und Heu gleichsteht, selbst wenn es dieselben Mengen von Nährstoff enthält. Eingesäuerter Hafer besitzt einen relativ hohen Nährwert. (Journal of the Royal agricultural Society **22**; Bied. **18**. 745—55. Nov. 89.) SACHSSE.

**Bäſsler,** *Futterwertverminderung des Rotkleeheues durch Verregnen.* Untersucht wurden vier Rotkleeproben, wovon Probe I a ohne Regen als normales Rotkleeheu einkam; Probe I b stand teils in losen Haufen oder lag lose 4 Wochen auf dem Felde ausgebreitet. In dieser Zeit fielen 121 mm Regen. Probe II a und II b wurden am 27. Juni geschnitten und am 24. Juli eingefahren, der atmosphärische Nd. belief sich in dieser Zeit auf 120 mm. In 100 Teilen Trockensubstanz dieser Proben war enthalten:

| | Ia | Ib | IIa | IIb | Nährstoffverluste in Prozenten der ursprünglichen Substanz | | Nährstoffverlust von Süfsfutter, wenn 1000 Ztr. Rotklee 750 Ztr. Preſsfutter geben |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Asche . . . | 8,48 | 8,55 | 9,39 | 8,09 | + 0,08 | —13,84 | +10,94 |
| Rohfett . . . | 2,90 | 1,84 | 2,25 | 1,77 | —36,55 | —21,33 | +57,25 |
| Rohprotein. . | 17,72 | 11,42 | 17,69 | 13,93 | —18,63 | —21,25 | —32,27 |
| Rohfaser . . | 25,71 | 38,43 | 33,35 | 40,37 | +33,10 | +21,05 | —17,55 |
| N-freie Extraktst. | 45,19 | 36,76 | 37,32 | 35,84 | —18,65 | — 3,97 | —39,19 |

Durch die dauernde Einw. des Regens haben hiernach Fett, Proteïn und Kohlehydrate stark gelitten, während an der Rohfaser eine Anreicherung stattgefunden hat. (Bied. **18**. 785. Nov. 89.) SACHSSE.

**H. W. Wiley**, *Einfluſs des Futters, der animalischen Idiosynkrasie und der Rasse auf die Beschaffenheit der Butter.* Vf. hat zwei Butterproben untersucht, von welchen die eine von der Milch einer nur mit Baumwollensamenkuchen ernährten Kuh, die andere von der Milch einer mit anderem Futter ernährten Kuh abstammte. Erstere zeichnete sich durch einen sehr niedrigen Gehalt an flüchtigen Säuren (21,00 gegen 28,5 in der anderen) und durch einen hohen F. (45° gegen 34,2°), sowie durch eine etwas höhere Jodzahl aus. Vf. hat diesen Einfluſs des Futters auf die Zus. der Milch auch noch in anderen Fällen beobachtet, wobei die Rasse indes keine groſse Rolle zu spielen schien. Es wird daraus geschlossen, daſs die in der Nahrung aufgenommenen Fette in den Verdauungsorganen eine tiefgreifende Umwandlung erfahren. (Sep. 1—8, Vortrag in der landwirtschaft. Versammlung in Toronto, Canada. [August] 89.) SACHSSE.

## Technische Chemie.

**R. Schöffel**, *Über eine neue Modifikation des Siemensofens.* In der diesjährigen in Paris abgehaltenen Sitzung des Iron and Steel Institute haben JOHN HEAD und POUFF eine neue Modifikation des Siemensofens empfohlen. Bekanntlich beruht der Siemensofen darauf, daſs durch Einblasen von Luft in einen mit Koks gefüllten Schacht in der unteren Schicht durch Verbrennung von C $CO_2$ entsteht, und daſs in dem oberen Teil die $CO_2$ durch ein weiteres Äquivalent C zu 2CO reduziert wird. Das mit der entsprechenden Menge Stickstoff gemischte CO, das Generatorgas, wird zusammen mit der zur Verbrennung nötigen Luftmenge in Regeneratoren erhitzt, welche durch die abströmenden Verbrennungsprodd. auf eine hohe Temperatur gebracht werden. HEAD und POUFF wollen ein Äquivalent Kohle ersparen, indem sie den ersten Prozeſs, Bildung von $CO_2$ aus C + $O_2$, wegfallen lassen und die $CO_2$ den Verbrennungsprodd. entnehmen, so daſs 1 Äq. C 2 Äq. CO liefert ($C + CO_2 = 2CO$). Sie lassen die Gase aus dem unmittelbar an den Brennraum angebauten Generator, also hoch erhitzt, in den Ofen treten; dieselben verbrennen dort, und die Verbrennungsprodd. strömen am anderen Ende des Ofens durch zwei Kanäle ab. Die eine Hälfte durchströmt einen Regenerator, in welchem die zur Verbrennung nötige Luft vorgewärmt wird, und geht dann durch die Esse ab, die andere Hälfte aber wird mittels eines Dampfstrahlgebläses unter den Rost des Generators geleitet, damit dort die $CO_2$ mit C zu 2CO zusammentritt. Nach einiger Zeit wird umgeschaltet, so daſs die Gase den Ofen in umgekehrter Richtung passieren und der zur Vorwärmung der Luft dienende Regenerator immer genügend erhitzt ist. Der kalorische Gewinn ergiebt sich daraus, daſs aus 1 Äq. C 2 Äq. CO entstehen, statt wie bei dem Siemensofen nur 1 Äq. CO. Die Menge des Stickstoffes, mit dem das CO vermischt ist, ändert sich nicht; denn während nach dem alten Prinzip 1 Volum $O_2$ zur Darstellung

von 2CO nötig sind, so daſs 1 Volum CO mit 2 Volumen $N_2$ gemischt ist, verbrennt nach dem veränderten Verfahren dies eine Volum CO mit 2 Volumen $N_2$, indem es sich mit $^1/_2$ Volum $O_2$ und 2 Volumen $N_2$ vermischt, wobei ein Gemenge aus $1CO_2$ mit $4N_2$ entsteht. Da nur die Hälfte der Verbrennungsgase unter den Rost des Generators geblasen wird, tritt also nur $^1/_2CO_2$ mit $2N_2$ in denselben ein, und ein Gemenge von 1CO mit $2N_2$ verläſst ihn, ganz wie bei dem alten Verfahren. Auſser diesem kalorischen Gewinn, daſs ein Äq. C die doppelte Menge CO also die doppelte Wärmemenge liefert wie bei dem alten Verfahren, kommt noch dazu, daſs das Gas direkt aus dem Generator mit einer Temperatur von 1500° in den Ofen tritt, nicht wie bei dem bisherigen Prinzip mit nur 700°. Daraus entspringt ein weiterer Wärmegewinn.

Gegen die Ausführungen der Erfinder macht Vf. seine Bedenken dahin geltend, daſs der Betrieb des Generators unter den angeführten Bedingungen gar nicht möglich sei. Es werden bei der Umwandlung der $CO_2$ in CO auf ein Gewichtsteil C 3200 Wärmeeinheiten gebunden; selbst unter der Annahme, daſs die Verbrennungsgase mit 1500° in den Generator eintreten und mit derselben Temperatur wieder verlassen, kommt, weil das Volum des Gases um die halbe Menge des entstandenen CO vermehrt ist, ein weiterer Wärmeverlust von 350 Wärmeeinheiten hinzu. Auch die Einführung des Wasserdampfes durch das Dampfstrahlgebläse veranlaſst eine nicht unerhebliche Abkühlung der Gase, und durch Zerlegung des Wasserdampfes mit C in CO, und $H_2$ tritt eine weitere Bindung von Wärme ein. Wenn die Erfinder angeben, daſs zwei solcher Öfen durch ein halbes Jahr in Betrieb waren, so ist das nur dadurch zu erklären, daſs mit dem Wasserdampf auch eine erhebliche Menge Luft in den Generator geblasen worden sein muſs, so daſs derselbe nur teilweise nach dem neuen Prinzip gearbeitet hat. Ob dann aber ein Vorteil gegenüber den gewöhnlichen Siemensöfen vorliegt, namentlich, wenn man bei diesen ebenfalls den Generator unmittelbar an den Ofen anbaut unter Wegfall der Gasregeneratoren erscheint zweifelhaft. (Ö. **37**. 495—97.) BODLÄNDER.

**Ferd. Fischer**, *Der heutige Stand der Gasfeuerungsfrage.* Vf. beschreibt die von HEAD und POUFF vorgeschlagenen Anlagen, wonach zur Darstellung von Generatorgas nicht wie bisher im unteren Teile des Generators Kohle zu $CO_2$ verbrannt und dann im oberen Teil zu CO reduziert werden soll; vielmehr soll die $CO_2$ aus den Verbrennungsgasen genommen und so die Hälfte der Kohle gespart werden (vgl. **90**. I. 224). (ZAng. 1890. 17—90.) BODLÄNDER.

**Georg Kassner**, *Ein neues Verfahren zur Nutzbarmachung des Sauerstoffs der Luft und die demselben zu Grunde liegenden Verbindungen.* (Schluſs von **89**. II. 994.) Bei Vergleichung des auf der Anwendung von Calciumplumbat beruhenden Verfahrens mit ähnlichen in der Technik bereits vorhandenen ergiebt sich, daſs das WELDON'sche Verfahren, bei welchem die beständige Bildung und Reduktion von Mangansuperoxyd die prinzipielle Rolle spielt, wohl zur Erzeugung von Chlorgas, weniger aber zu direkten Oxydationen geeignet ist; in dem nach WELDON benutzten Calciummanganit $CaMnO_3$ ist nämlich der disponible Sauerstoff noch zu fest gebunden und wirkt daher zu träge. Hinsichtlich des vervollkommneten BOUSSINGAULT'schen Verfahrens, welches von der BRIN's Oxygen Company in London ausgebeutet wird, welches darauf beruht, daſs Bariumoxyd beim mäſsigen Glühen Sauerstoff unter Umwandlung in Bariumsuperoxyd aufnimmt u. denselben bei sehr starkem Glühen wieder abgiebt, ist die Frage, ob die Methode eine bessere ist, noch nicht entschieden. Bei letzterer Methode ist u. a. mehr Brennmaterial erforderlich, während bei der Methode des Vf.'s mehrere Operationen notwendig sind, und ist zur endgültigen Entscheidung der Frage festzustellen, ob der Gewinn der mit der Verarbeitung des bleisauren Kalkes abfallenden Nebenprodd., wie Kali- und Natronlauge, die Kosten für die erwähnten Mehrarbeiten zu decken vermag, was Vf. glaubt. Wie sich die

Gewinnung von Chlor und Salzsäure aus Chlormagnesium nach dem PECHINEY-WELDON'schen Prozeſs lohnt, so wird dasselbe auch bei dem analogen Vorgange der Übertragung von Sauerstoff durch Darst. und Zerlegung des bleisauren Calciums der Fall sein. In wissenschaftlicher Beziehung ist durch die Darst. der beschriebenen Bleiverbb. das Vorhandensein der *Orthobleisäure* $Pb(OH)_4$ festgestellt, und da das FREMY'sche Kaliumplumbat $K_2PbO_3 + 3H_2O$ ein Salz der Metableisäure ist, so finden die engen Beziehungen der vier Elemente Kohlenstoff, Silicium, Zinn und Blei, wie schon durch ihre gegenseitige Stellung im periodischen System angedeutet ist, eine weitere Bestätigung. Man würde daher besser schreiben: $Pb_2(PbO_4)$ statt $Pb_3O_4$, $Pb(PbO_3)$ statt $Pb_2O_3$. $PbO_2$ ist das volle Anhydrid beider Bleisäuren analog dem $SnO_2$ und $CO_2$. (D. **274**. 270—76. 13/11. 89. Breslau.) WACHTER.

**G. Lunge**, *Notizen von der Pariser Weltausstellung. III. Schwefelregeneration.* Der wichtigste Ausstellungsgegenstand auf diesem Gebiete war die Schwefelregeneration aus Sodarückständen von CHANCE BROTHER's in Oldbury nach dem diesen patentierten Verfahren (vgl. **88**. 695). Es wird dabei der gesamte Schwefel des Pyrits in einer weit wertvolleren Form als reinster Block- oder Stangenschwefel oder als Schwefelblumen gewonnen, und zur Zersetzung des Schwefelcalciums braucht man nicht wie früher HCl, sondern die sonst wertlose, aus Kalköfen abgehende $CO_2$. Es entsteht $H_2S$ und Calciumcarbonat, welches dabei in reiner Form wiedergewonnen wird und ein für die Cementfabrikation wegen seines Gehaltes an Alkalien sehr geeignetes Rohmaterial bildet. Der $H_2S$ kann entweder zu arsen- und eisenfreier $H_2SO_4$, oder noch besser nach dem Verfahren von CLAUS zu Schwefel verarbeitet werden. Ein Hauptvorzug des Regenerationsverfahrens ist, daſs der $H_2S$ in dem Gasgemenge in groſser Menge (33%) und in fast ganz konstanter Menge enthalten ist; dies ist sowohl für die $H_2SO_4$ — als für die Schwefelgewinnung von gröſstem Werte. Einige Einwände sind von HASENCLEVER (Ch. J. 1889. 433) erhoben worden, daſs die Anlagekosten zu hoch seien, daſs bei den gegenwärtigen Pyritpreisen die Fabrikation von $H_2SO_4$ aus dem $H_2S$ nicht lohnend sei, daſs der Schwefelpreis fallen würde, wenn nur Schwefel aus dem $H_2S$ bereitet würde, und daſs auch die $CO_2$ aus dem Kalkstein nicht kostenlos gewonnen würde; dagegen stellt Vf. eine Rechnung auf, wonach die Anlagekosten für Verarbeitung des Rückstandes von wöchentlich 200 t Sulfat zwischen 80—100 000 Mark betragen, wenn man sich auf Darstellung von $H_2SO_4$ beschränkt, daſs ferner auch die Verarbeitung von $H_2S$ zu $H_2SO_4$ noch lohnend sei, ganz abgesehen davon, daſs das Prod., als frei von Arsen und Eisen, wertvoller sein wird als gewöhnliche rohe $H_2SO_4$. Die lohnendste Verarbeitung des $H_2S$ wird natürlich die zu Schwefel sein; es ist aber nicht anzunehmen, daſs dessen Preis allzu erheblich gedrückt werden wird, weil die Sicilianischen Schwefelbergwerke weit weniger ergiebig zu sein anfangen. Die Darstellung von sauerstofffreier $CO_2$ bedingt allerdings eine andere Brennmethode des Kalks, die aber trotz der Verwendung von Koks nicht teurer sei; für den gebrannten Kalk ist in den meisten Sodafabriken in der Chlorkalkdarstellung ausreichende Verwendung. (ZAng. 1889. 631—34.) BODLÄNDER.

**Louis Ducher**, *Anwendung von alkalischen Sulfiden bei der Reinigung von arsenhaltiger Schwefelsäure und Salzsäure.* Der Reinigungsprozeſs, welchen Vf. vorschlägt, beruht auf der Fällung des Arsens durch $H_2S$, welcher in der Fl. selbst durch Einwerfen von Schwefelnatrium oder Sodarückständen erzeugt wird. Dieses Verfahren soll praktischer und billiger sein, als die Reinigung durch Einleiten von $H_2S$. Daſs hierdurch Arsen gefällt wird, und die betreffenden Säuren arsenfrei werden können' ist ja gewiſs zuzugeben, aber andererseits werden doch wieder dieselben durch Salze verunreinigt, die aus den Säuren und den Sulfiden entstehen. Wie sich Vf. nun die Beseitigung dieser Verunreinigungen denkt, ob durch Destillation, was mit der gerühmten Billigkeit des Verfahrens doch wohl im Widerspruche stehen würde, oder

ob er für gewisse Zwecke diese Art von Verunreinigungen vernachlässigen will, ob überhaupt, wie es allerdings scheint, das Verfahren industriell oder blofs im Kleinen angewandt werden soll, über diese Punkte vermifst Ref. in der sehr langen Arbeit jede klare und einfache Aussprache. (Msc. [4.] **3**. 1273—84. Nov. 89.) SACHSSE.

J. F., *Die Fabrikation von Schwefelsäure und künstlichen Düngestoffen.* Vf. bringt einen die chemische Industrie Schlesiens betreffenden Auszug aus der Festschrift, welche gelegentlich der Versamml. deutsch. Ingenieure zu Breslau zur Verteilung gelangte. Die chemische Industrie ist darin von RICHTERS von der „Silesia", Verein chemischer Fabriken in Saarau, abgefafst. Der Bericht beginnt mit einer geschichtlichen Darstellung des gewerblichen Entwickelungsganges der Provinz. Seit 1870 sind entstanden 1. die Schwefelsäurefabrik des Morgensternwerkes bei Metzdorf mit ca. 700 000 Ztn. jährl. $H_2SO_4$-Produktion, 2. der „Silesia" zu Woischwitz bei Breslau mit 100 000 Ztn. $H_2SO_4$, die hauptsächlich zur Darst. von Düngestoffen dient, 3. die oberschlesische Schwefelsäurefabrik von G. v. GIESCHE's ERBEN in Schoppinitz und der Schlesischen Aktiengesellschaft für Zinkhüttenbetrieb in Lipine mit einer jährl. Produktion von 225 000, bezw. 125 000 Ztn. Säure aus Zinkblende, 4. die Schwefelsäurefabrik von SCHÖDER u. PETZOLD in Kösel bei Breslau mit 40 000 Ztn. Säure, 5. von KARL KÖTHEN in Greifenbach und G. TH. PYRKOSCH in Ratibor mit derselben Leistungsfähigkeit. Die Schwefelsäure findet zur Düngerfabrikation Verwendung. Seit einigen Jahren wird auch in einigen Fabriken flüssige schweflige Säure fabriziert.

Das Saarauer Werk beschäftigt ca. 550 Arbeiter, besitzt 21 Dampfkessel von 1550 qm Heizfläche und 50 Maschinen mit zusammen 470 Pferdekräften. Die Jahresproduktion beträgt 300 000 Ztn. $H_2SO_4$, 5000 Ztn. $HNO_3$, 110 000 Ztn. Glaubersalz, 180 000 Ztn. Salzsäure, 48 000 Ztn. calc. Soda, welche zum Teil als Krystallsoda (30 000 Ztn.) in den Handel gelangt, 45 000 Ztn. Pottasche, 30 000 Ztn. Chlorkalk, 140 000 Ztn. künstliche Düngestoffe, 20 000 Ztn. Kalisalpeter, 2000 Ztn. Ultramarin, sowie diverse Chromsalze, Krystallglaubersalz und sonstige Chemikalien. Der gröfste Teil der in Schlesien produzierten Schwefelsäure findet zur Fabrikation künstlicher Düngemittel Verwendung, welche mehr als 1 Million Zentner pro Jahr beträgt, meist sind es Superphosphate, weniger Knochenmehl. (Die Extraktion des Fettes aus den Knochen geschieht mittels Benzin unter Benutzung der Apparate von RICHTERS und SELTSAM.) So z. B. erzeugten 1. die Werke der Silesia in Saarau, Woischwitz und Merzdorf 350 000 Ztn. Superphosphate, das Woischwitzer aufserdem noch 20 000 Ztn. entleimtes Knochenmehl, 4000 Ztn. Leim und 1200—1300 Ztn. Knochenfett, 2. die Aktiengesellschaft SCHARFF u. Co. in Breslau 150 000 Ztn. Superphosphate, 5000 Ztn. schwefelsaures Ammoniak, 3. PYRKOSCH in Ratibor 110 000 Ztn. Superphosphate, 50 000 Ztn. diverse Knochenmehle, 4. SCHRÖDER u. PETZOLD bei Breslau 150 000 Ztn. diverse Düngemittel (Superphosphate), 70 000 Ztn. Thomasphosphatmehl, 5. OSKAR HEYMANN in Breslau 90—100 000 Ztn. diverse Düngemittel, 6. SCHMIDT u. STADE in Frankenstein 50 000 Ztn. Superphosphat, 7. die Fabrik zum Watt, W. BERLINER zu Ohlau, 45 000 Ztn. Düngemittel, 2500 Ztn. Knochenasche, 6000 Ztn. Leim u. 2000 Ctn. Gelatine. (Chl. **12**. 525—27. 1/12. 89.) PROSKAUER.

**G. Lunge**, *Zur Nachweisung von kleinen Mengen von salpetriger Säure.* Die von ILOSVAY (**89**. II. 809) empfohlene Anwendung von Essigsäure zum Lösen des als Reagens auf Salpetrigsäure dienenden Naphtylamins und der Sulfanilsäure hat Vf. geprüft und bestätigt die Angaben von ILOSVAY. Vf. schlägt aber vor, die nach ILOSVAY bereiteten Lagg. von Sulfanilsäure und Naphtylanin nicht getrennt, sondern zusammen in einer gut verschlossenen Flasche aufzubewahren. Man braucht dann nur ein Reagens anzuwenden und erkennt gleich an dessen Färbung, ob es etwa Salpetrigsäure aus der Luft aufgenommen hat. Hat es sich dadurch gerötet, so ist

es durch Schütteln mit Zinkstaub leicht wieder farblos und brauchbar zu machen. (ZAng. 1889. 665—66.) BODLÄNDER.

**Friedr. Bode,** *Vorschläge zur Verbesserung der Schwefelsäurefabrikation.* Die von LUNGE und NAEF (**84.** 232 und **85.** 890), SCHERTEL (**89.** I. 106) und SOREL (**89.** II. 510) nachgewiesene Thatsache, dafs in der zweiten Hälfte einer jeden Kammer keine Schwefelsäurebildung mehr stattfindet, hat zu verschiedenen Vorschlägen geführt, dem Kammersysteme eine zweckmäfsigere Gestalt zu geben (vgl. LUNGE **89.** II. 417). Vf. meint, dafs man nicht nur dadurch zum Ziele komme, dafs man die Länge der Bleikammern verkürzt, sondern auch dadurch, dafs man die Kammerbreite thunlichst anwachsen läfst. Das Extrem würde hergestellt werden, wenn man an einer Kammer der bisherigen Form nur die Breite zur Länge und die Länge zur Breite macht, vorausgesetzt, dafs es gelingt, das Gasgemisch gleichmäfsig über die ganze neue Kammerbreite zu verteilen. (ZAng. 1890. 11—13. Dresden.) BODL.

**F. Hurter,** *Die Verdichtung von Chlorwasserstoffgas.* Für die Theorie der Verdichtung der HCl in Leblanc-Sodafabriken fehlen noch alle Grundlagen. Vf. hat über die wichtigsten Verhältnisse dabei Tabellen aufgestellt, die teils aus eigenen Untersuchungen, teils aus den älteren von HAMMERL, BERTHELOT, ROSCOE und DITTMAR abgeleitet sind. Von Wichtigkeit ist die Wärmemenge, die bei der Vereinigung von HCl-Gas mit Wasser auftritt. Wenn x Gramm HCl in 1 g W. gelöst werden, wird, wie sich aus BERTHELOT's Zahlen ergiebt, eine Wärmemenge frei $= 477{,}5\,x - 157\,x^2$, und die Temperatur steigt dabei um $513\,x - 169\,x^2$° C. Aus den auf Grund dieser Formel berechneten Tabellen, auf die hier nur verwiesen werden mag, ergiebt sich, dafs die entwickelten Wärmemengen sehr grofs sind, und dafs z. B. bei Verwandlung von 1 kg W. in 28%ige HCl so viel Wärme frei wird, dafs dadurch 161,6 kg W. um 1° erwärmt werden. Gegen die bei der Lsg. von HCl in W. freiwerdende Wärme ist diejenige Wärme nur klein, die davon herrührt, dafs ein sehr heifses Gas ohne vorherige Kühlung vom W. absorbiert wird. Läfst man z. B. dieselbe Menge HCl-Gas von 500° C. oder von 0° mit W. zusammentreten, so wird im ersteren Falle nur eine um 18% gröfsere Wärmemenge entwickelt. Es ist also weit weniger wichtig, das Gas abzukühlen, ehe es mit dem W. zusammentritt, als während der Kondensation. Anders liegen die Verhältnisse allerdings, wenn das HCl-Gas mit sehr viel Wasserdampf gemengt ist; dann ist Abkühlung auf dem Wege zu den Kondensationsapparaten sehr wichtig.

Aus den Angaben von ROSCOE und DITTMAR berechnete Vf. eine Tabelle, aus welcher sich die Maximaltension des Wasserdampfes und die Minimaltension des Salzsäuredampfes in Gemischen beider bei den Temperaturen von 0—111° ergiebt. Wie erheblich durch die Ggw. von HCl die Tension des Wasserdampfes herabgedrückt wird, ist daraus ersichtlich, dafs dieselbe bei 100° statt 760 mm nur 472 mm beträgt. Diese Tabelle hat für die Praxis hauptsächlich den Nutzen zu berechnen, welche Veränderungen ein Gemisch von beiden Gasen bei der Abkühlung erleidet.

Um berechnen zu können, welche höchste Konzentration der HCl-Lsg. man unter bestimmten Bedingungen erhalten kann, hat Vf. die empirische Formel aufgestellt:

$$C = (0{,}3040 - 0{,}0016\,t)\,P^{0.150},$$

worin C die Anzahl der g HCl, die 1 g W. aufnehmen kann, wenn t die Temperatur der absorbierenden Fl. und P den Partialdruck des HCl-Gases in dem Gemisch, aus dem es absorbiert werden soll, bedeutet. Vf. giebt Tabellen, aus denen die Werte des Ausdruckes 0,3040—0,0016 t bei verschiedenen Temperaturen und des Ausdruckes $P^{0.150}$ für verschiedene Volumproz. HCl in dem Gasgemisch bei 760 mm Druck abgelesen werden können. Aus dieser Formel läfst sich auch berechnen, wieviel HCl fremdes indifferentes Gas aus einer HCl-Lsg. bestimmter Konzentration bei bestimmten Temperaturen mit sich reifst; es ist dann:

$$P = \sqrt{\frac{0{,}15}{0{,}3040 - 0{,}0016\,t}}\,C.$$

Vf. legt in zahlreichen Beispielen dar, wie sich auf Grund der von ihm angegebenen Formeln und Tabellen die Ergebnisse des praktischen Betriebes verbessern lassen. (JSI. 8. 861—67. Nottingham Sektion. [6/11.* 89].) BODLÄNDER.

**R. Hahnsen**, *Zum Stande der Chlormagnesiumzersetzung.* Vf. wendet sich gegen die von ESCHELLMANN (**89**. I. 401) ausgehende übertriebene Empfehlung des WELDON-PECHINEY'schen Verfahrens (**88**. 231) zur Gewinnung von Chlor, HCl und Magnesia aus Chlormagnesium. Das Verfahren sei zwar maschinentechnisch sehr geistvoll, aber ohne genügende chemische Kenntnis ersonnen, da es sich selbst Schwierigkeiten schaffe und überwinde, die leicht umgangen werden konnten. Man erhält eine Magnesia mit 15% Chlormagnesium, HCl von nur 12° Bé und Luft mit höchstens 6 bis 7% Chlor. Dagegen ist es nach anderen Verfahren leicht, Magnesia mit 2,3% Chlormagnesium und HCl von 19° Bé zu erhalten. Mehr Aussicht auf Erfolg haben die Patente der vereinigten chemischen Fabriken zu Leopoldshall, des Salzbergwerks Neu-Staßfurt, von HEINZERLING und von MOND. (ZAng. 1889. 673—75.) BODL.

**Appert** und **Henrivaux**, *Über die Entglasung der gewöhnlichen Gläser des Handels.* Die Natur der Krystalle, welche bei der Entglasung entstehen, hängt hauptsächlich von der Zus. des Glases ab. Ist dieses Kalk-Natron-Glas, so entsteht Wollastonit, enthält es viel Magnesia und Eisenoxydul, so bildet sich Pyroxen, enthält es Thonerde, so entsteht Melilit oder Feldspat. Die innige Mischung dieser Krystalle mit dem Reste des Glases und ihre Kleinheit verhindern ihre Analyse, indes gestattet ihre Form und ihre optischen Eigenschaften ihre Identifizierung. Der Wollastonit ist identisch mit dem monoklinen Wollastonit der Gesteine, der Pyroxen besitzt alle Eigenschaften des natürlichen Diopsids. Der Melilit zeigt sich entweder in unregelmäßigen Gruppen oder in Sphärolithen und krystallinischen Anhäufungen. Entglasungsprodd. von Feldspatnatur enthielten in einem beobachteten Falle 72% $SiO_2$ und bestanden aus triklinem Feldspat. (Cr. **109**. 827—29. [25/11.* 89.].) SACHSSE.

**A. Ledebur**, *Über den Einfluß eines Siliciumgehaltes auf schmiedbares Eisen.* R. A. HADFIELD hat Vers. über den Einfl. des Siliciums angestellt, indem er gutes schwefel- und phosphorsaures Schmiedeeisen in Tigeln schmolz und entsprechende Mengen eines 20%igen Siliciumeisens zusetzte; es wurden daraus Blöcke gegossen, die von 56 mm auf 45 mm Stärke heruntergeschmiedet und schließlich zu 28 mm starken Rundstäben ausgewalzt wurden. Es zeigt sich, daß ein höherer Siliciumgehalt eine dichtende Wirkung beim Gießen ausübt, indem die Stücke frei von Gasblasen waren; dagegen tritt starke Schwindung auf. Die Wirkung eines gleich großen Kohlenstoffgehaltes vermag Silicium nicht zu ersetzen; weder tritt Härtungsfähigkeit ein, noch wird in dem Maße wie durch Kohlenstoff die Festigkeit erhöht. Bei Zusatz zu großer Mengen Silicium aber wird die Zähigkeit stärker als durch Kohlenstoff geschädigt. Proben mit mehr als 5,5 % Silicium sind unschmiedbar; sie zerfielen unter dem Hammer schon bei mäßiger Erwärmung, und auch ein Mangangehalt von bez. 0,29 und 0,68% vermochte bei 7,23, bez. 8,83 % Silicium die „Rotbrüchigkeit" nicht aufzuheben. Schweißbar waren selbst Proben mit nur 0,20 % Silicium nicht. Die beiden letzteren Ergebnisse stehen im Widerspruch mit älteren Angaben von MRÁZEK (1872); letztere hatte seine Proben durch Schmelzen von reinstem Eisendraht mit metallischem Natrium, Quarz und Flußspat dargestellt. Er fand, daß bei vorsichtiger Behandlung eines roheisenartigen Prod. mit 7,42 % Silicium dasselbe sich wohl schmelzen läßt; es streckt sich wie Stahl und giebt in voller Rotglut noch spiegelnde Oberflächen mit einem nur feinen Anflug von rotem Eisenoxyd. Wenn man das Abfassen des Königs aber zuerst nicht mit leichten Hammerschlägen bewirkt, so zerfällt es wie Spiegeleisen in Stücke. Vielleicht beruhen auf unrichtiger

Behandlung HADFIELD's negative Ergebnisse betreffs des Schmiedbarkeit. In bezug auf Schweifsbarkeit fand MRÁZECK, dafs manganfreie Proben mit 0,54 % Si und 0,25 % C leicht schweifsbar seien. Vielleicht hat bei dessen Versuchen ein möglicher Gehalt an metallischem Natrium in dem Eisen eine Rolle gespielt, vielleicht war aber auch bei HADFIELD's Verss. ein Teil des Siliciums zu Kieselsäure oxydiert worden, und es kann dann, wie es betreffs der Vers. von TUMER (**87**. 207, u. **88**. 1635) von MÜLLER (**88**. 955) hervorgehoben wurde, die im Metall gelöste Kieselsäure, dessen Eigenschaften ganz anders beeinflufst haben, als unoxydiertes Silicium. Jedenfalls verdient dieser Umstand noch eine genauere Untersuchung. — Ist nach allem ein grofser Siliciumgehalt im Eisen nicht zu empfehlen, so kann ein kleinerer wegen seiner dichtenden Wirkung, und weil sein Einfluſs auf das mechanische Verhalten des Eisens nur gering ist, sich in einzelnen Fällen als nützlich erweisen. (St. **9**. 1000—5.) BODL.

**R. A. Hadfield**, *Der Einfluſs des Siliciums auf die Eigenschaften des Stahls.* Über die Untersuchung des Vf's. ist ihrem wesentlichen Inhalt nach schon gelegentlich der Besprechung derselben von LEDEBUR (**90**. I. 229) berichtet worden. (ChN. **60**. 273—75.) BODLÄNDER.

**G. Bresson**, *Über die Entphosphorung des Eisens im Konverter.* Bei den ersten Verss. mit dem basischen Bessemerverfahren hatte man die nützliche Rolle des Phosphors verkannt und Roheisen mit hohem Siliciumgehalt verwandt. In die richtige Bahn wurde das Verfahren erst durch die Stahlwerke in Hörde geleitet, indem man den Phosphorgehalt des Roheisens steigerte, den an Silicium herunterdrückte. Zur Zeit werden Roheisensorten mit etwa 3 % Kohlenstoff, 0,4—1 % Silicium, 2 % Mangan, 2—3 % Phosphor verwandt. Der Verlauf der Charge ist rasch u. kalt, die Periode der Siliciumverbrennung und der Umwandlung des Graphits in gebundenen Kohlenstoff fehlt beinahe gänzlich, und das Mangan wird von Anfang des Überblasens an oxydiert. Hauptsächlich dient der Thomasprozefs der Erzeugung von weicheren Stahlsorten, während die von härterem Stahl ziemlich kostspielig, wenn nicht nahezu unmöglich ist, da dann ein gröfserer Zusatz an kohlenstoff- und siliciumhaltigen Materialien erforderlich ist, die hohen Preis haben u. das Konverterfutter stark angreifen. Das basische Futter wird am besten aus wasserfreiem Teer und gut gebranntem Dolomit bereitet und hält jetzt fast eben solange als das saure. In den Stahlhütten an der Mosel wird ein Metall von 40—45 kg Zerreifsfestigkeit u. 22—24 % Dehnung erzeugt, welches 0,08—0,12 % Kohlenstoff, 0,08—0,10 % Phosphor, 0,40—0,60 % Mangan und Spuren Silicium enthält. Ein Nachteil ist die durch das Fehlen des Siliciums und die heftigen Bewegungen des Metallbades bei dem Überblasen gebotene Gelegenheit zur Bildung von Blasen, welche, wenn sie oxydierte Flächen besitzen, bei der weiteren Bearbeitung der Blöcke nicht mehr zum Verschwinden gebracht werden können. — Vf. glaubt, dafs mit kleineren Konvertern nicht so billig gearbeitet werden kann, wie mit gröfseren, und dafs das Erzeugnis nicht die gute Eigenschaft des im Martinofen dargestellten erreichen wird. (St. **10**. 47—48. Vortrag gehalten auf dem internat. berg- und hüttenmännischen Kongrefs zu Paris, nach Referat von A. GOUVY.) BODLÄNDER.

**E. Grüner**, *Entphosphorung des Eisens auf basischem Herde.* Die Vorgänge im Martin-Siemensofen sind immer dieselben, ob dessen Boden aus Dolomit, Magnesit oder Chromerz hergestellt wird. Notwendig ist, dafs dem Metallbade eine hohe Temperatur erhalten bleibt. Eine bestimmte Zusammensetzung des Roheisens, wie beim Thomasprozefs, ist beim Martinofen nicht nötig; es darf aber nur wenig Schwefel darin enthalten sein. Eine fast völlige Entschwefelung ist im Cupolofen bei langsamem Gange, hoch erhitztem Winde und Anwendung basischer Schlacke mit 15 bis 18 % Kieselsäure möglich. Aber es ist zu berücksichtigen, dafs die Gestehungskosten durch ein Umschmelzen im Cupolofen erhöht werden, besonders weil es bisher wegen der geringen Haltbarkeit der Böden im Martinofen nicht möglich war, das Roheisen

im flüssigen Zustande einzusetzen. (St. **10**. 48—49. Vortrag gehalten auf dem internat. berg- und hüttenm. Kongreſs zu Paris; nach Ref. von A. Gouvy.) Bodl.

**Wahl**, *Über die Reduktion des Aluminiums*. In den Werken von Minet in Creil (Oise), Frankreich, wird Aluminium durch Elektrolyse eines geschmolzenen Bades von 40% Kryolith und 60% Chlornatrium dargestellt. Durch Zufügung von Thonerde oder Bauxit wird das Bad immer wieder regeneriert. Nach der Anschauung von Hall unterliegt nur die Thonerde der Elektrolyse, und die Fluoride dienen nur als Lösungsmittel; nach der von Minet werden die Fluoride elektrolysiert, und das frei gewordene Fluor wirkt auf die Thonerde unter Bildung immer neuer Mengen von Aluminiumfluorid. Letztere Ansicht hält Vf. für richtig. (ChN. **60**. 292.) Bodl.

**W. Minor**, *Verhalten der Zinkblende beim Rösten*. Der Röstprozeſs, welcher der Verhüttung der Zinkblende vorausgeht, nimmt bekanntlich 6 Stunden in Anspruch. Während nun gewisse Blenden ihren Schwefel so leicht abgeben, daſs man schon nach 2—3 Stunden den Röstprozeſs als beendet betrachten kann, ist bei anderen Blendesorten ein sechsstündiges Rösten unbedingt erforderlich, um eine genügende Entschwefelung zu erzielen. Bei Versa., welche Vf. über dieses abweichende Verhalten angestellt hat, wurde gefunden, daſs alle diejenigen Blenden ihren Schwefel am leichtesten abgeben, deren Eisengehalt ein geringerer war. Je reiner also die Blende ist, um so schneller scheint an ihr der Röstprozeſs vollzogen zu werden. Man dürfte deshalb wohl annehmen, daſs beim Rösten zunächst nur das eine Atom Schwefel der Verb. $FeS_2$ verbrennt, und sodann der an Zink gebundene Schwefel mit dem jetzt erhaltenen Einfach-Schwefeleisen wieder $FeS_2$ bildet, welches sodann successive seinen S verliert. Oder es müſste zunächst sämtlicher vom Eisen gebundener Schwefel abgeröstet werden, und das Schwefelzink seinen Schwefel an das entstandene Eisenoxyd abgeben, welch letzteres durch weiteres Rösten wieder entschwefelt wird. Auf letzterer Annahme beruht das Verfahren von P. Keil, Zinkblende direkt zu verhütten durch Zusatz von Eisenoxyd oder metallischem Eisen. Auch der Umstand, daſs gewisse Zinkhütten ihre Blenden nur bis zu einem Schwefelgehalt von ca. 5% rösten, beruht auf der Annahme, daſs das im Zinkerze vorhandene Eisen den an Zink gebundenen Schwefel aufnimmt, und daſs der zuletzt noch übrig gebliebene Sulfidschwefel als an Eisen gebunden anzusehen ist. Eisen müſste mithin eine gröſsere Affinität zum Schwefel besitzen, als das Zink, eine Annahme, welche aber nur in Betracht kommen kann, wenn Schwefel, Eisen und Zink auf trockenem Wege und bei höherer Temperatur auf einander einwirken. Wenn nun auch das Vorhandensein gröſserer Mengen von Kieselzinkerz ebenfalls den Röstprozeſs verzögert, so muſs doch nach allen bis jetzt gemachten Erfahrungen der beigemengte Schwefelkies immerhin als Hauptfaktor betrachtet werden, der das Rösten der Zinkblende beeinträchtigt. (ChZ. **13**. 1602—3. 4/12. 89.) Sachsse.

**Edmund Jensch**, *Der Eisengehalt des Rohzinks bei Verarbeitung von zinkischem Hochofenflugstaube*. Um zu prüfen, ob bei Verhüttung von Flugstaub der in diesem besonders grofse Gehalt an Eisen in das destillierte Zink dadurch gelangt, daſs sich Eisenchlorür unter Mitwirkung des im Flugstaub enthaltenen Chlors bildet und mit dem Zink verflüchtigt, wurden Proben von Hochofenflugstaub und von geröstetem Galmei von verschiedenen, zum Teil durch Beimengung von Eisenchlorid künstlich erhöhtem Chlorgehalt destilliert. Das gewonnene Metall zeigte allerdings bei Beimischung von Chlor in Gestalt von Eisenchlorid einen erhöhten Eisengehalt, aber keineswegs entsprechend der Menge des Chlors in den einzelnen Beschickungen. Ferner ergab sich, als der Zinkstaub gesiebt wurde, daſs der Eisengehalt mit zunehmender Feinheit des Staubes zumeist erheblich steigt, und es ist aus diesem Grunde wahrscheinlich, daſs das Material mit dem gröſsten Eisengehalt deshalb mechanisch in das Zinkbad mitgerissen wird, weil bei ihm die einzelnen Teilchen am leichtesten sind. (ZAng. 1890. 13—15. Rosamundehütte, O.-Schlesien.) Bodländer.

**E. Orgler**, *Über die Bedeutung des Schwefels beim Zinkhüttenprozefs.* Zu den Ausführungen von VOIGT (**89**. II. 949) bemerkt Vf., dafs dabei auf die Bedeutung des den Blenden beigemischten Kalks zu wenig Rücksicht genommen sei. Bei grofsem Überschufs an Kalk setzt sich dieser mit ZnS nach der Gleichung $CaO + ZnS = ZnO + CaS$ um. In diesem Falle, der in den oberschlesischen Hütten verwirklicht ist, wird der mehr oder minder grofse Gehalt an S von keinem grofsen Einflufs auf das Ausbringen sein. In den rheinischen Zinkhütten dagegen, in denen nur wenig Kalk vorhanden ist, mufs der Schwefel durch Totröstung entfernt sein, damit die Ausbringung eine bessere wird. In den Räumaschen ist bei Verarbeitungen von kalkarmen Erzen $^2/_3$ des Zinks an S gebunden und nicht wie in den von VOIGT untersuchten Räumaschen nur $^1/_3$. Aus VOIGT's Untersuchungen geht hervor, dafs nicht 7% Zink in den Rückständen bleiben, wie dieser angiebt, sondern 12%; denn die Beschickung enthält 20—25% Zink, und die Räumasche durchschnittlich 3%. Von 25% Gesamtverlust der oberschlesischen Hütten an Zink bleibt fast die Hälfte in den Räumaschen. (ZAng. 1890. 15—17.) BODLÄNDER.

**P. Degener**, *Die Reinigung der Rübensäfte mit kohlensaurer Magnesia.* Die vom Vf. vor fünf Jahren zuerst empfohlene Anwendung der Magnesia an Stelle des Kalkes ist seitdem noch weiter in mehreren Fabriken geprüft und ausgebildet worden. Ein Hauptvorteil des Verfahrens besteht darin, dafs die Verluste an Zucker im Schlamm um die Hälfte verringert sind, dafs der Betrieb durch die erleichterte Scheidung und den Fortfall des Kalkofens vereinfacht ist unter Ersparung an Arbeitern, und dafs gröfsere Ausbeuten an besserem Zucker erhalten werden. Vf. wendet jetzt 0,1% Magnesia und 0,5% Kalk an und vermehrt die Menge beider bei sehr schlechten faulen Rüben um $^1/_3$—$^1/_2$. Es wird dadurch, da ein Teil Magnesia etwa so teuer ist als drei Teile Kalk, eine bedeutende Ersparnis an Kalk erzielt. Die Magnesia wird mit der 100fachen Menge saturiertem Dünnsaft angerührt. Vf. glaubt, dafs die Magnesia nicht die zersetzende Eigenschaft des überschüssigen Kalkes hat, und dafs vielleicht mit einem Teil des organischen Nichtzuckers die damit verbundenen Alkalien gefällt werden. (DZI. **14**. 1527—29; Braunschweig.) BODLÄNDER.

**H. Briem**, *Die Entnahme einer richtigen Rübendurchschnittsprobe.* Vf. empfiehlt dabei besondere Rücksicht auf die Gröfse der Rüben. Wie weit die Unterschiede bei verschieden schweren Rüben gehen können, beweisen in auffallender Weise folgende Zahlen, welche im Laboratorium der Zuckerfabrik Grusbach gewonnen wurden. Mehreren Hektaren Rüben wurden in der Weise Proben entnommen, dafs die genügende Anzahl Rübenexemplare vor der Unters. in zwei Partien, und zwar in gröfsere und kleinere sortiert und dann jede Partie für sich untersucht wurde. Die gefundenen Zahlen waren folgende:

| Standort der Rübe | Mittl. Gewicht der einzelnen Rüben in Gramm. | Saftqualität | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Saccharometer | Polarisation | Differenz | Quotient |
| Haidhof | 287 | 16,50 | 13,13 | 3,37 | 79,57 |
| desgl. | 114 | 18,74 | 15,25 | 3,49 | 81,37 |
| Lange Teilen | 379 | 16,24 | 13,36 | 2,88 | 82,20 |
| desgl. | 134 | 18,38 | 15,23 | 3,15 | 82,86 |
| Trabinghof | 383 | 17,59 | 14,41 | 3,18 | 81,90 |
| desgl. | 150 | 20,56 | 16,82 | 3,74 | 81,80 |
| Auschahof | 500 | 16,56 | 13,61 | 2,98 | 82,18 |
| desgl. | 159 | 19,13 | 15,46 | 3,67 | 80,80 |
| Tajaseerberg | 462 | 16,33 | 13,42 | 2,91 | 82,18 |
| desgl. | 169 | 18,60 | 15,42 | 3,18 | 82,90 |
| Pachtung | 669 | 16,30 | 13,23 | 3,07 | 81,10 |
| desgl. | 210 | 18,70 | 16,00 | 2,70 | 85,50 |

Die gröfseren Rüben enthalten stets weniger Zucker als die kleineren. (Bied. 18. 784. November 89.) SACHSSE.

**G. Foth**, *Die Einführung der Reinzuchthefe in der Preſshefefabrikation.* Vf. bespricht die Ausführungen DELBRÜCK's (89. II. 950.) über die Einführung der Reinzuchthefe bei der Preſshefefabrikaltion, für welche man nicht nur reine Hefe aussäen, sondern auch alle Bedingungen erfüllen müsse, um eine solche zu ernten, und dazu gehört die Entfernung der Bakterien, die noch heute in der Preſshefefabrikation ein notwendiges Übel sind, um noch unliebsamere Gäste fern zu halten. Der Praktiker hat bis jetzt aus den Fortschritten, welche die Kenntnisse der Bedingungen für eine bessere Aufschlieſsung des Materiales erweitert haben, noch keinen Nutzen zu ziehen verstanden. Die in den Maischen in l. Form vorhandenen N-Verbb. werden nur zum Teil für die Hefebildung ausgenutzt, und man begnügt sich nur mit einem Teil der erzeugten Hefe. In England sind Versuche angestellt worden, bei denen man mit einer filtrierten Würze arbeitete und das gesamte Hefequantum gewann. Hauptsache bleibt es für die Fortpflanzung der Hefe, einen sterilen Nährboden zu schaffen, aus dem eine reine Hefe hervorgeht. (ZSp. 12. 313. 6/11. 89. Charlottenburg.) PROSK.

**P. B.**, *Wie lassen sich die toten Punkte bei der Kunsthefenbereitung umgehen?* Vf. sucht dies zu erreichen, indem er eine reine Säure zu erhalten strebt. Auf 15000 l Hauptmaische nimmt derselbe zur Bereitung des Ansatzes 130 kg Grünmalz und 25 kg Roggenschrot, erwärmt dies auf 50° R., läſst zwei Stunden verzuckern und giebt dann 10—15 l Ansatz zu. Es wird 10 Stunden lang je $^1/_4$stündl. tüchtig umgerührt, wobei die Temperatur auf 37—38° R. fällt, Säure 1,8. Bei 14,5° R. wird angestellt und bei Vergärung von $^3/_4$ des Zuckergehaltes die Mutterhefe abgenommen. Letztere kühlt Vf. 4 Stunden langsam ab, wobei die Saccharometeranzeige bis $4^1/_2$—5° Ball. fällt, und stellt den nächsten Zusatz damit an. Wurde aber die ungekühlte, bei 7% Zucker abgenommene Mutterhefe sofort einem Ansatz zugegeben, so erhielt Vf. stets matte Hefe. (ZSp. 12. 313. 6/11. 89. Rumänien.) PROSKAUER.

**A. W. Hofmann**, **G. Krämer** und **L. Löwenherz**, *Die Denaturierung des Spiritus durch Zusatz von Holzgeist und Pyridin.* II. In Fortsetzung des früher Mitgeteilten (89. I. 851) besprechen Vff. die Denaturierungsmittel selbst. Nachdem das Pyridin als Denaturierungsmittel nunmehr über 2 Jahre im Gebrauch ist, sind die Klagen wegen der Verwendung des pyridinierten Spiritus zu Haushaltungszwecken so gut wie verstummt. Sie kommen nur noch in Gewerbebetrieben vor, die mit alkoholischen Lagg. in engen und mit vielen Arbeitern besetzten Räumen arbeiten. In diesem Falle erscheint es wünschenswert, daſs der Gebrauch des mit 5% Holzgeist versetzten Spiritus möglichst erleichtert werde. Das Vorurteil gegen das neue Denaturierungsmittel wurde durch die Schwierigkeit seiner Beschaffbarkeit wesentlich gesteigert. Schon aus diesem Grunde war durch Bundesratsbeschluſs vom 15/12. 87. der Pyridingehalt auf 0,5% herabgesetzt worden. Die zweijährige Erfahrung hat ferner gezeigt, daſs es mit dem pyridinierten Spiritus ebenso ging, wie mit dem Petroleum, dessen Geruch bei seinem ersten Auftreten noch weit gröſseren Widerwillen hervorgerufen hatte. Beim Brennen von pyridinhaltigem Spiritus reicht es in der That aus, die Flamme mit derselben Vorsicht auszulöschen, welche beim Gebrauche von Petroleum längst zur Gewohnheit geworden ist, um den üblen Geruch zu vermeiden. Sicher ist es, daſs während des Brennens das Pyridin keinen üblen Geruch verbreitet. Wenn von einigen Seiten entgegengesetzte Behauptungen laut geworden sind, so lassen sich dieselben, wie Unterss. erwiesen haben, darauf zurückführen, daſs häufig der Brennspiritus so stark fuselhaltig ist, daſs der Geruch des beigesetzten Pyridins durch den des Fuselöls gänzlich verdeckt wird. Nach den Erhebungen des kaiserl. Gesundheitsamtes haben sich keinerlei Anhaltspunkte dafür vorgefunden, daſs Gesundheitsstörungen durch die Verwendung des mit Pyridin versetzten Spiritus veranlaſst worden sind. Richtig ist es nur, daſs bei Verarbeitung gröſserer Mengen Spiritus

durch Möbelpolierer etc. vorübergehende Störungen des Allgemeinbefindens aufgetreten sind; aber dies war nur der Fall, wenn viele Arbeiter in mangelhaft ventilierte enge und überheizte Räume zusammengedrängt waren, und es dürfte schwer halten, zu unterscheiden, wieviel von diesen Erscheinungen auf Rechnung des Fusel- und Holzgeistgehaltes des Spiritus und wieviel auf diejenige des Pyridins zu setzen ist. Andere Klagen betreffs der Verwendung des pyridinierten Spiritus zu Haushaltungszwecken lassen sich endlich wohl darauf zurückführen, dafs man behufs Verdeckung des Geruches als Zusatz sogen. „Antipyridine", bestehend in Säuren und aromatischen Stoffen, in den Handel gebracht hat, deren schädliche Wirkung durch direkte Verss. nachgewiesen worden ist.

Den Klagen über die Schädlichkeit des denaturierten Spiritus gesellten sich solche über seine Unverwendbarkeit in Kleingewerben zu, welche aber ebenfalls wenig begründet sind. Die Veränderung, welche durch den Gebrauch des pyridinierten Spiritus an Stelle des methylierten oder nicht denaturierten bei der Lackbereitung bedingt wird, ist in der Regel nicht gröfser, als die, welche man beobachtet, wenn das für die Lackbereitung verwendete Harz aus einer neuen Bezugsquelle entnommen wird, und läfst sich durch Versuche ausgleichen. Angesichts der Schwierigkeiten, welche die Einführung der neuen Branntweinsteuer im Gefolge hatte, mufste man bestrebt sein, den Bezug von denaturiertem Spiritus so weit wie möglich zu erleichtern. Deshalb wurde die Anzahl der Mitglieder der Denaturierungskommission durch Vertreter der Technik und Wissenschaft verstärkt. Die erweiterte Kommission kam nach Beratungen, welche sich auf neue Versuche stützte, zu dem Schlusse, dafs zwar dem Kleingewerbe die Verwendung von Spiritus, der mit anderen Stoffen als dem Gemisch von Pyridin und Holzgeist zersetzt ist, unter gewissen steuerlichen Kontrollen gestattet werden solle, dafs aber für Haushaltungszwecke bis auf weiteres an dem mit 2 % Holzgeist und 0,5 % Pyridin denaturierten Spiritus festgehalten werden müsse. Um den Klagen wegen des üblen Geruches zu begegnen, wurde gestattet, unter steuerlicher Kontrolle dem Denaturierungsmittel eine gewisse Menge von Lavendel- oder Rosmarinöl zuzusetzen; ein späterer Zusatz irgend welcher Verdeckungsmittel für allen in den Handel gelangenden denaturierten Spiritus wurde verboten. — Vff. führen statistische Daten an, aus welchen hervorgeht, dafs der Verbrauch des mit Holzgeist und Pyridin denaturierten Spiritus zugenommen, während derjenige des nur mit 5 % Holzgeist versetzten Spiritus abgenommen hat. Zu dem Erfolge hat aber auch die Preisermäfsigung der Denaturierungsmittel wesentlich beigetragen. Jetzt betragen die Preise für Pyridin sowie für Holzgeist weniger als 90 M für 100 kg. früher 300 bezw. 120 M und der Preis des allgemeinen Denaturierungsmittels 80 M (pro 100 l), früher 140 M.

Von den für die Spiritusdenaturierung als Ersatz für das Gemisch von Holzgeist u. Pyridin vorgeschlagenen Stoffen, zu denen Bernsteinöl, Kautschucköl, Kampferöl, Naphtalin, Terpentinöl, Merkaptan, Tieröl, Petroleum, Bitterstoffe etc. gehören, wird dargethan, dafs sie dieses Gemisch nicht zu ersetzen vermögen, wofür auch die Thatsache spricht, dafs dasselbe Denaturierungsmittel auch noch andere Staaten angenommen haben. Gleichwohl ist es nicht ausgeschlossen, dafs noch ein besseres Denaturierungsmittel aufgefunden werden kann. Versuche über ein etwa neu einzuführendes Mittel müfsten alsdann nicht nur von ad hoc bestimmten Chemikern, sondern auch unter Mitbeteiligung des Publikums ausgeführt werden. Es liefse sich dies nur auf demjenigen Wege erreichen, der bereits vor 10 Jahren von der damaligen Enquetekommission für die Spiritusdenaturierung angedeutet wurde, von welcher vor allen Dingen die Begründung einer für die Lsg. aller hierhin einschlägigen Aufgaben kompetenten technischen Zentralstelle vorgeschlagen wurde, die aus ständigen Mitgliedern bestehen soll. (Chl. **12**. 521—25. 1/12. 89. Berlin.) PROSKAUER.

**Sell**, *Über den Fuselgehalt der Branntweine in den verschiedenen Teilen des*

*deutschen Reichs.* I Anzahl der Proben, II Fuselgehalt in 100%ig. A., III berechnet auf Trinkbranntwein von 40%:

| | I | II | III |
|---|---|---|---|
| Elsafs-Lothringen | 5 | 0,641 | 0,256 |
| Westfalen | 32 | 0,397 | 0,159 |
| Baden | 7 | 0,396 | 0,158 |
| Ostpreufsen | 14 | 0,381 | 0,152 |
| Posen | 35 | 0,365 | 0,146 |
| Rheinprovinz | 10 | 0,332 | 0,133 |
| Westpreufsen | 10 | 0,326 | 0,130 |
| Schleswig-Holstein | 6 | 0,321 | 0,128 |
| Bremen | 6 | 0,291 | 0,116 |
| Pommern und Mecklenburg | 9 | 0,264 | 0,106 |
| Schlesien | 16 | 0,263 | 0,105 |
| Hessen-Nassau u. Grofsh. Hessen | 21 | 0,217 | 0,087 |
| Königreich Sachsen | 3 | 0,217 | 0,087 |
| Bayern | 15 | 0,215 | 0,086 |
| Hannover | 33 | 0,201 | 0,080 |
| Württemberg | 7 | 0,199 | 0,080 |
| Brandenburg | 6 | 0,162 | 0,065 |
| Anhalt, Braunschweig, Thüringen | 19 | 0,022 | 0,009 |
| Provinz Sachsen | 11 | 0,016 | 0,006 |

Ein Unterschied zwischen den östlichen und westlichen Bezirken, also zwischen den Konsumbezirken für Kornbranntwein und Kartoffelbranntwein zu Ungunsten der letzteren existiert nicht. Aus einer Gegenüberstellung der wesentlich Kornbranntwein herstellenden Gegenden zu den hauptsächlich Kartoffeln verarbeitenden Gebieten ergiebt sich: in ersteren 0,3025% Fusel und in letzteren 0,3215% Fusel in 100%ig. A. im Mittel. Wenn somit der Fuselgehalt im Korn- und Kartoffelbranntwein sich als gleich ergiebt, so folgt daraus mit Rücksicht auf den im Westen geübten Spritzusatz, dafs der Kornrohspiritus fuselreicher ist als der Kartoffelrohspiritus. (Bied. **18**. 787 bis 88. November 89.) SACHSSE.

**Franz Lafar**, *Beiträge zur Kenntnis der Weine Mährens.* Über mährische Weine liegen noch keine analytischen Angaben vor, was um so merkwürdiger ist, als die Produktion keine unbedeutende ist (200690 hl im Jahre 1887). Vf. untersuchte neun unzweifelhaft echte Weine nach den von der Bozner Versammlung (**87**. 1448) aufgestellten Normen. Folgende Zahlen wurden gefunden:

| | Jahrgang | D$^{15}$. | A. in g | A. Vol.% | Extrakt | Asche | Aschenquotient | Gesamtsäure | S.-Weinsäure Nichtfl. | fl. S.-Weinsäure | Gerbsäure | Weinstein | Glycerin | Glycerinquotient | Zucker | N |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 1885 | 0,9930 | 6,87 | 8,75 | 1,58 | 0,170 | 10,8 | 0,623 | 0,503 | 0,096 | 0,0423 | 0,260 | 0,436 | 6,4 | Sp. | 0,010 |
| 2. | 1888 | 0,9973 | 4,86 | 6,18 | 1,66 | 0,195 | 11,8 | 0,725 | 0,619 | 0,085 | 0,0563 | 0,166 | 0,493 | 10,1 | 0,0228 | 0,012 |
| 3. | 1888 | 0,9950 | 6,15 | 7,83 | 1,76 | 0,183 | 10,3 | 0,679 | 0,512 | 0,134 | 0,0406 | 0,357 | 0,547 | 8,9 | Sp. | 0,250 |
| 4. | 1888 | 0,9943 | 7,48 | 9,50 | 1,59 | 0,166 | 10,6 | 0,836 | 0,702 | 0,107 | 0,0242 | 0,302 | 0,320 | 4,3 | 0,0381 | 0,272 |
| 5. | 1863 | 0,9959 | 6,53 | 8,30 | 1,84 | 0,194 | 10,5 | 0,702 | 0,528 | 0,139 | 0,0760 | 0,406 | 0,478 | 7,3 | Sp. | 0,240 |
| 6. | 1875 | 0,9938 | 7,62 | 9,68 | 2,11 | 0,200 | 9,5 | 0,677 | 0,550 | 0,102 | 0,0477 | 0,220 | 0,848 | 11,1 | 0,0886 | 0,322 |
| 7. | 1882 | 0,9932 | 7,50 | 9,57 | 1,92 | 0,167 | 8,7 | 0,642 | 0,519 | 0,099 | 0,0298 | 0,253 | 0,610 | 8,1 | 0,0760 | 0,392 |
| 8. | 1885 | 0,9921 | 8,35 | 10,60 | 2,04 | 0,190 | 9,3 | 0,650 | 0,535 | 0,115 | 0,0406 | 0,243 | 0,777 | 9,3 | 0,0650 | 0,322 |
| 9. | 1887 | 0,9933 | 10,10 | 12,86 | 2,09 | 0,201 | 9,6 | 0,716 | 0,507 | 0,167 | 0,0323 | 0,279 | 0,826 | 8,2 | 0,1206 | 0,401 |
| 10. | | 0,9973 | 10,10 | 12,86 | 2,11 | 0,201 | 11,8 | 0,836 | 0,702 | 0,167 | 0,0760 | 0,406 | 0,848 | 11,1 | 0,1206 | 0,401 |
| 11. | | 0,8921 | 4,86 | 6,18 | 1,58 | 0,166 | 8,7 | 0,623 | 0,503 | 0,085 | 0,0292 | 0,166 | 0,320 | 4,3 | — | 0,010 |
| 12. | | 0,9942 | 7,27 | 9,25 | 1,84 | 0,185 | 10,1 | 0,694 | 0,553 | 0,116 | 0,0439 | 0,276 | 0,593 | 8,2 | 0,0457 | 0,247 |

(Es bedeuten: 1. Weifswein aus Neusidl, 2. Schiller aus Ottnitz, 3. Weifswein aus Ottnitz, 4. Weifswein aus Schöllschitz, 5. Weifswein ausTestitz, 6. Weifswein aus Testiz, 7. Weifswein aus Testitz, 8. Weifswein aus Testiz, 9. Weifswein aus Testiz, 10. Maximum, 11. Minimum, 12. Mittel.

Der Glycerinquotient (Glycerin : Alkohol = x : 100) war also bei zweien der untersuchten Weine unterhalb des von der Berliner Kommission angenommenen Minimums von 7,0. (ZAng. 1889. 609—13. Brünn. Techn. Hochsch.) BODLÄNDER.

**E. Mach** und **K. Portele**, *Über den Gehalt an stickstoffhaltigen Substanzen in Trauben aus dem Anstaltsgute in St. Michele, Tirol.* Im Anschluſs an frühere Studien über die Zus. des Mostes aus den verschiedenen Teilen der Traubenbeere suchten Vff. im vorigen Herbste auch den N-Gehalt im Moste der einzelnen Traubenpartien bei einer Anzahl Sorten des Anstaltsgutes festzustellen. Hieran schloſs sich dann noch die Bestimmung des N-Gehaltes der Kämme, Hülsen und Kerne derselben Sorten, sowie die Unters. einer gröſseren Anzahl Weine, ebenfalls hinsichtlich ihres Gehaltes an Stickstoff. Der Gehalt der Trockensubstanz der Hülsen an N-haltiger Substanz schwankte zwischen 5,06% und 11,94%. Erstere Zahl zeigte Rossara, eine groſsbeerige, wss., volle Traubensorte, letztere der rote Traminer. Von der gesamten N-haltigen Substanz in den Hülsen waren im Durchschnitt von neun Sorten 23,3% in W. l. Am meisten l. N-haltige Substanz wies der Traminer auf mit 39,3%. Davon konnte beim Kochen 1—5% koaguliert werden. Der Gehalt an N-haltiger Substanz der Kerne schwankte weniger und war in der Trockensubstanz 7,62 (Rossara) bis 11,37 Traminer. Letztere Sorte zeigte auch den höchsten Gehalt an N-haltiger Substanz in den Kämmen.

Bei früheren Unterss. zeigte sich, daſs in der Regel der frei ablaufende Most aus den mittleren Zellpartien der Beere den gröſsten, der Butzenmost aus dem Zellgewebe um die Kerne herum den geringsten Zuckergehalt aufwies. Bei den diesmal untersuchten, infolge der schlechten feuchten Herbstwitterung wenig ausgereiften Trauben stellte sich dieses Verhältnis nicht deutlich heraus, wenn auch der Butzenmost im allgemeinen etwas zuckerärmer war. Dagegen tritt das seiner Zeit nachgewiesene Verhältnis inbezug auf den Gesamtsäuregehalt auch diesmal klar hervor. Bei allen acht Sorten von Vitis vinifera zeigte der Butzenmost den gröſsten, der frei ablaufende Most einen mittleren, der Hülsenmost den geringsten Säuregehalt. Auffallend verschieden verhält sich dagegen die Erdbeertraube, zu Vitis Labrusca gehörig, indem bei derselben der frei ablaufende Most aus den mittleren Zellpartien den geringsten Säuregehalt zeigt, einen viel geringeren als der Hülsenmost. Bei der Bestimmung des Weinsteingehaltes in den einzelnen Mostpartien der Erdbeertraube wurde erhalten: im Hülsenmost 6,5‰, im Butzenmost 5,5‰, im frei ablaufenden Most 2,25‰. Auch diese Zahlen sind ganz auffallend, da Vf. bei früheren Unterss. europäischer Sorten stets den meisten Weinstein im Butzen und den wenigsten in den Hülsen fanden. Die Erdbeertraube scheint sich also den anderen Traubensorten gegenüber etwas verschieden zu verhalten.

Was den N-Gehalt des Mostes aus verschiedenen Beerenteilen anlangt, so ergiebt sich, daſs derselbe im frei ablaufenden Most in allen Fällen geringer ist, als in dem ebenfalls klar filtrierten Butzen- und Hülsenmost. Im Durchschnitt der neun untersuchten Sorten enthält: der Hülsenmost 0,348%, der Butzenmost 0,340 und der frei ablaufende Most 0,258% N-haltige Substanz. Vf. schlieſsen hieran noch die Resultate der N-Bestimmung in einer Reihe weiterer, durch Pressen ganzer Trauben des Anstaltsgutes erzielter Moste. Im allgemeinen zeigten sich hierbei die besseren Sorten, wie Traminer, Ruländer, und von Rotweinsorten Teroldigo, Cabernet, etwas reicher an N als die groſsbeerigen wss. Sorten wie Gutedel, Nosiola, Groſsvernatsch, Kadarka, Rossara. Ein bestimmter Einfluſs der Düngung auf dem N-Gehalt der Moste läſst sich aus den erhaltenen Zahlen nicht erkennen, indes befand sich der in allen Teilen

sehr N-reiche Traminer auch in sehr gutem Düngungszustande. Einen Teil der Moste, deren N-Gehalt bestimmt worden war, liefsen Vff. im Laboratorium vergären und bestimmten dann den N-Gehalt der Weine. Im Durchschnitt ist im Wein $^1/_4$ des N-Gehaltes des Mostes anzutreffen, schwankend zwischen 18—30%. Ausgenommen hiervon ist der Wein von Traminer, der sich auſserordentlich N-reich erwies und etwa denselben N-Gehalt des Mostes besafs. Trotz dieses auſsergewöhnlich hohen N-Gehaltes ist aber das Verhältnis vom A. zum Glycerin in diesem Weine ganz normal, ja die auf 100 G.-Teile A. gebildete Menge Glycerin ist geringer, als bei mehreren anderen geradezu N-armen Weinen. Es bestätigt dies die von Weigert gegen die Annahme Müller-Thurgau's ausgesprochenen Zweifel, dafs einem höheren N-Gehalte im Moste auch ein gröfserer Glyceringehalt im Weine entspreche. Der Traminerwein war auch an durch Kochen koagulierbarem Eiweifs viel reicher, als die übrigen Weine, was sich auch durch starkes Schäumen beim Erhitzen kund gab. Zum Schlusse führen Vff. noch die Resultate der Unters. einer Anzahl Weine des Anstaltskellers und einiger anderer tiroler Weine an, in denen im letzten Jahre aus verschiedenen Gründen der N-Gehalt bestimmt wurde. (LVSt. **36**. 373—89. 30/11. 89.) Sachsse.

**Carl Amthor**, *Über Hefeweine und den Ammoniakgehalt in Most und Wein.* Vf. hat eine Anzahl Hefeweine, die durch Auspressen der Weinhefe erhalten werden und teils zum Genufs, teils ihres hohen Extraktgehaltes wegen zur Verfälschung von normalen gewässerten Weinen gebraucht werden, untersucht. Er fand 2,3—3,3% Extrakt, 6,1—9,9% Vol. % A., 0,28—0,79% Glycerin, 0,49—0,70% Säure, 0,15 bis 0,58% fixe und 0,06—0,27% flüchtige Säure, 0,09—0,35% Weinstein, 0,26—0,31% Asche, 0,05—0,09% Phosphorsäure, und 0,13—0,19% N. Ob die Weine Zucker enthielten, konnte nicht nachgewiesen werden, da sie mit Fehling'scher Lsg. einen starken, hellblauen, käsigen Nd. gaben, der wahrscheinlich durch Pilzschleim verursacht ist. Auſserdem enthielten die Weine 0,02—0,03% $NH_3$. Vf. konnte auch in normalen Weinen Mengen von 0,0007—0,0076% $NH_3$ nachweisen, und noch mehr im Most. Bei der Gärung wird der $NH_3$ zum gröfsten Teil verbraucht. Im Hefewein findet sich $NH_3$ wahrscheinlich deshalb in gröfserer Menge, weil er infolge von Zers. der Hefe sich bildet. (ZAng. **1890**. 27—29.) Bodländer.

**H. von Laer**, *Mitteilungen über schleimige Gärungen.* Vf. giebt durch seine Arbeit eine Aufklärung über die in den belgischen obergärigen Bieren auftretenden Krankheitserscheinungen, die unter dem Namen des fadenziehenden Bieres bekannt sind. In zahlreichen Proben fadenziehender Biere fand Vf. auſser Mikrokokken, die mehr oder weniger der Pasteur'schen Beschreibung entsprachen, stets kleine Stäbchen, die zum Teil durch eine schleimige Zwischensubstanz verbunden waren. Bei Plattenkulturen mit Koch'scher Nährstoffgelatine wuchsen sowohl die Mikrokokken, als die Stäbchen. Nur die letzteren vermochten Bierwürze fadenziehend zu machen, wobei gleichzeitig eine Trübung derselben eintrat. Auſser in Bier wurden die Stäbchen auch in der Hefe, Würze und in der Kellerluft solcher Brauereien gefunden, die während des Sommers von jener Krankheit des Bieres befallen waren. Das Verhalten der Stäbchen in den verschiedenen Nährmedien wurde vom Vf. eingehend studiert, wobei namentlich die Kulturen in Würze zu überraschenden Resultaten führten. Es erwiesen sich nämlich die Kulturen in Würze nur zum Teile identisch, und ein genaueres Studium dieser Erscheinung führte zur Feststellung der Thatsache, dafs zwei physiologisch verschiedene Stäbchenformen hier vorliegen, die auf Fleischgelatine sich gleich verhalten. Vf. unterscheidet den Bacillus viscosus Nr. 1 und den Bacillus viscosus Nr. 2. Ersterer ruft in steriler Bierwürze bei 27° nach 24 Stunden einen schleimigen Zustand hervor, nach 48 Stunden ist die Zähflüssigkeit von Eiweifs erreicht. Zu gleicher Zeit entweichen grofse Mengen von $CO_2$. Nach drei Tagen hatte die Viscosität derart zugenommen, dafs 50 ccm der betreffenden, auf 18° abgekühlten Würze 180 Sekunden brauchten, um die 3 mm weite Öffnung des Viscosimeters zu

passieren. Dieselbe Menge von der ursprünglichen Würze brauchte dazu nur 19 Sekunden. Mit der Zunahme der Viscosität vermindert sich die Entwickelung von $CO_2$, jedoch bleibt die Fl. trübe, in Färbung cichorienartig und im Geruche so charakteristisch, daſs man schon daran die schleimige Gärung von Fll. leicht wieder erkennen kann. Die Oberfläche der Fl. ist auſserdem bedeckt mit gelblichweiſsen, schleimigen Inseln, die nach abwärts Äste entsenden. Durch diese Eigentümlichkeit unterscheidet sich B. Nr. 1 von dem B. Nr. 2. In den folgenden Tagen nach Aufhörung der $CO_2$-Entwickelung gleicht die Würze in der Farbe einer Mischung von Milch und Kaffee. Der Bacillus Nr. 2 erzeugt unter denselben Bedingungen eine Viscosität, die sich der bei dem Biere in der Brauerei gewöhnlich vorkommenden nähert. Die $CO_2$-Entwickelung ist weniger kräftig. Noch schneller äuſsert sich die verschleimende Wirkung in hermetisch verschlossenen Flaschen, entsprechend der in der Praxis beobachteten Thatsache, daſs das Bier in Flaschen schneller fadenziehend wird, als im Fasse. Während der B. Nr. 2 in verschlossenen Flaschen keine schleimigen Flocken erzeugt, entstehen dieselben durch den B. Nr. 1.

Auſser Bierwürze hat Vf. noch folgende Nährstoffsubstrate in Anwendung gebracht: Gelatinierte Bierwürze, fast keine Entwickelung. Pepton-Rohrzuckerlösung, schwache Verschleimung durch Nr. 1, bei Nr. 2 blieb der fadenziehende Zustand aus. Beim Neutralisieren der Lsg. wurde in beiden Fällen die Lsg. schleimig. Milch, der Milchzucker wird angegriffen, wird stark fadenziehend. Kartoffelscheiben. Die gut gedeihende Kultur riecht nach faulen Fischen. Brot und Stärkekleister, keine Entwickelung. PASTEUR'sche Nährlsg. (ohne Zucker oder andere Kohlehydrate, mit milchsaurem Kalk), nach acht Tagen derart zähflüssig, daſs sie nicht mehr ausgegossen werden konnte. Harnstoff-Asparaginlsg., bereits nach 48 Stunden fadenziehend. MAYER'sche Nährlsg. (ohne Zucker, mit weinsaurem Ammoniak), nach 24 Stunden stark schleimig. Beim Ersatz des milchsauren Kalks in der PASTEUR'schen Lsg. durch Glycerin trat keine Verschleimung ein.

In Würzen beginnt die Schleimbildung bei 7°, hat bei 33° ihr Maximum und nimmt von 42° an ab. Ein elektrischer Strom, der durch die Würze geht, verhindert die Verschleimung nicht. Hefe verhindert die Thätigkeit der schleimbildenden Bakterien nicht. Je gröſser die vorhandenen Mengen von N-haltigen Substanzen in der Fl. sind, um so schneller u. intensiver tritt die Schleimbildung ein. Daſs die Ggw. von Zucker entbehrlich ist, haben schon die oben erwähnten Verss. mit den Nährstofflsgg. gezeigt. Im Gegenteil zeigt sich in zuckerfreien Lsgg. die Schleimbildung schneller. Das stimmt mit der Erfahrung der Brauer überein, daſs die Biere sich um so länger halten, je weniger stark sie vergoren sind. Für das Dextrin gilt dasselbe. Geringe Säuremengen sind für das Ausbleiben der Schleimgärung günstig, zumal wenn die N-haltigen Stoffe nicht in gröſserer Menge vorhanden sind. Zusatz von A. verzögert den Eintritt der Schleimbildung, auch Phosphate vermindern die Neigung zur Verschleimung, ebenso wie Kochsalz, dagegen begünstigt Gips dieselbe. Salicylsäure ist nur von geringem Einflusse, Kohlensäure von gar keinem. Schweflige Säure unterdrückt die Schleimbildung, so daſs Vf. die Desinfektion der Fässer mit schwefliger Säure für durchaus gerechtfertigt und vorteilhaft hält. (WBr. 6. 1006—9. 8/11. 89.) SACHSSE.

**Eugen Velten**, *Über die Vergärung von Würze mittels reiner Hefe.* Vf. hat auf der Antwerpener Versammlung der belgischen Brauer einen Vortrag gehalten, in welchem er die Vergärung der Würze mittels reiner Hefe als den gröſsten Fortschritt im Brauwesen erklärt. Man verdankt den wissenschaftlichen Anstoſs zu diesem Fortschritt den Arbeiten PASTEUR's, während Vf. selbst bald darauf versucht hat, die wissenschaftlichen Errungenschaften PASTEUR's in die Praxis zu übertragen. Vf. beschreibt sein ihm seit 1878 patentiertes Verfahren, welches er gern zum öffentlichen Gemeingut macht. Weiter schildert Vf., wie diese Grundsätze allmählich von der

Brauereiwissenschaft angenommen worden sind, indem er einen Brief des Kopenhagener Brauers JACOBSEN veröffentlicht, u. einige Stellen aus einem von DELBRÜCK gehaltenen Vortrag mitteilt, in welchem dieser von dem Ersatz des Kühlschiffs als einer Tagesfrage spricht, seitdem die Frage der Reinzuchthefen brennend geworden ist. Die Betrachtungen, welche DELBRÜCK über den Ersatz des Kühlschiffs angestellt, beantwortet Vf. durch Hinweis auf seine Kühl- u. Reinzuchtapparate. PASTEUR war der Erste, welcher Hefe rein züchtete. HANSEN hat nach ihm diese Züchtung aus einer einzigen Zelle unternommen. Das PASTEUR'sche Verfahren ist eine Hefereinzucht, das HANSEN'sche eine Hefereinzucht mit einheitlicher Rasse. Die PASTEUR'sche Hefe kann mehrere Reinhefen enthalten, die HANSEN'sche enthält nur eine einzige. Vf. kritisiert nun beide Methoden. Vom wissenschaftlichen Standpunkte aus ist das Kulturverfahren HANSEN's bemerkenswert, es besticht, aber es bietet in der Brauereipraxis Schwierigkeiten, die die PASTEUR'sche Methode nicht hat. Vf. räumt der letzteren den Vorzug ein, wenn dieselbe trotzdem keine Verbreitung findet gegenüber dem sich einbürgernden HANSEN'schen Verfahren, so liegt dies daran, daſs HANSEN ein eifriger Verfechter seiner Ideen ist, während PASTEUR sich ganz von der Brauerei zurückgezogen hat. Indessen hat ein Schüler PASTEUR's, DUCLAUX, die Frage der Hefereinzucht wieder aufgenommen. (WBr. **6**. 1072—75. 22/11. 89.)

SACHSSE.

**R. Holdermann**, *Über das Vorkommen von Nitraten im Schnellessig.* Eine Anzahl Essigproben gaben, nach der Pharmakopöe mit $FeSO_4$ geprüft, die Nitratrk., während andere Essige derselben Fabrik frei von Nitraten waren. Das in der Fabrik verwendete W. enthielt keine Nitrate und Nitrite. Vf. glaubt, aus diesen und noch anderen Beobachtungen schlieſsen zu müssen, daſs bei der energischen Oxydation und dem Mangel an oxydationsfähigem Alkohol der O auf die in den frischen Spänen enthaltenen Eiweiſskörper zersetzend eingewirkt hat, und daſs so Spuren von Nitraten entstehen können, die zu der irrigen Auffassung geführt haben, das betr. Brunnenwasser sei die Quelle hiervon. Eine Behandlung der Holzspäne mit $HNO_3$ hatte nicht seitens des Fabrikanten stattgefunden. Möglich auch, daſs die beobachtete $FeSO_4$-Färbung nicht von Nitraten, sondern von ähnlich wirkenden anderen Oxydationsprodukten hervorgerufen worden ist. (PCH. **30**. 713—14. 5/12. 89.) PROSKAUER.

**Emanuel Kur**, *Neue Chrombeize für Baumwollenstoffe.* Leitet man schweflige Säure in aufgeschwemmtes Chromoxydhydrat, das aus Chromalaun mit wss. Ammoniak in der Kälte gefällt und dann gründlich gewaschen worden ist, so erhält man, wenn die $SO_2$ im Überschusse vorhanden ist, nach ca. 24stündigem Stehen dieser Mischung eine Chromoxydlsg. von gelbgrüner Farbe. Läſst man Baumwollenstoffe 1—2 Stunden darin verweilen, so sind dieselben nach dem Auspressen u. Trocknen, bez. Dämpfen mit Chromoxydhydrat gebeizt und können direkt mit Farbstoffen, welche Metalloxydbeizen erfordern, gefärbt werden. Ein Waschen vor dem Färben ist unnötig. Bei seiner Anwendung im Groſsen läſst sich dieses Verfahren dahin modifizieren, daſs man Chromalaun in seinem doppelten Gewichte W. bei Kochhitze löst und die Lsg. auf 15° abkühlt. Nun fügt man möglichst konzentriertes gelöstes Natriumdisulfit zu, bis die Farbe aus blaugrün in gelbgrün umgeschlagen ist. Ein Überschuſs an Disulfit ist vorteilhaft. Aus der Mischung von Chromalaun und Disulfit krystallisiert nach einigen Tagen Glaubersalz heraus, jedoch kann dieselbe sofort verwandt werden. Man klotzt die Stoffe damit auf der Klotzmaschine und läſst sie nach dieser Operation zwei Stunden lang aufgerollt liegen. Hierauf werden sie entweder getrocknet oder sie erhalten eine Passage durch den Mather u. Platt. Letztere Behandlung ist vorzuziehen, da die einmal getrockneten Zeuge das W. nur schwer wieder annehmen. Die Stoffe können natürlich vor dem Beizen geölt werden, ein Vorteil, den die KÖCHLIN'sche alkal. Chrombeize nicht besitzt.

Um weiſse Muster auf farbigem Grunde zu erzeugen, ätzt man die mit Chrom-

oxyd gebeizten Stoffe mit Oxalsäure oder Weinsäure und färbt nachher, oder man drückt die Chromdisulfitlsg. mit Stärke verdickt auf den weifsen Stoff auf u. fixiert durch scharfes Trocknen oder Dämpfen. Schliefslich kann die Chromdisulfitlsg. mit den Disulfitverbb. von Alizarinblau, Coeruleïn, Alizarinschwarz, Gallocyanin etc. gemischt und aufgedrückt und durch Dämpfen fixiert werden. Diese Verwendungsart von Chromdisulfit wurde schon von JUSTINUS MULLERUS vorgeschlagen. Auf dieselbe Art, wie das Chromoxyd, können auch Thonerde, Eisenoxyd und andere Metalloxyde zum Beizen von vegetabilischen Faserstoffen verwendet werden. (ChZ. 13. 1669. 18/12. 89.) SACHSSE.

**Th. Koller**, *Bleichen mittels Wasserstoffsuperoxyd.* In einem kupfernen Kessel, der frei in einem mit Doppelboden versehenen und mit Kühlwasser angefüllten Holzbottich hängt, werden 15 kg Flufssäure des Handels mit 80 l W. verd. und mit der genau berechneten Menge Bariumsuperoxyd neutralisiert. Das Bariumsuperoxyd (ca. 15 kg) mufs mit 20 l W. zu einem sehr feinen Brei zerrieben werden und wird der Flufssäure allmählich unter Vermeidung von Temperaturerhöhung zugesetzt, was ungefähr 12 Stunden in Anspruch nimmt. Das Ende der Rk. wird mittels Lackmus erkannt. Man erhält so ca. 1 hl Wasserstoffsuperoxyd von 10—12 Vol. Sauerstoff. Aus dem entstehenden Fluorbarium wird mit Schwefelsäure wieder Flufssäure gewonnen. Wasserstoffsuperoxyd eignet sich besonders zum Bleichen von Horn, Elfenbein und Knochen, von Federn und Haaren und von gewissen Seidensorten. Es hat den grofsen Vorzug, die Bleichware nicht anzugreifen. Horn, Knochen u. Elfenbein werden zunächst vollständig entfettet mittels Benzin, getrocknet u. dann mit Wasserstoffsuperoxyd gebleicht.

Die Arbeit mufs an dunklem Ort vorgenommen werden, die Federn ganz untergetaucht, von Zeit zu Zeit bewegt werden; man läfst sie 1—2 Tage in der Fl., wäscht sie nachher mit W., bringt sie in A. und trocknet sie an warmer bewegter Luft. Borsten werden zuerst mit W. gewaschen, in warmer verd. Natriumcarbonatlösung während einiger Zeit bis zur Entfettung digeriert und dann mit zur Hälfte verd. Wasserstoffsuperoxyd gebleicht. Für Seide wird empfohlen, auf 1 kg Seide 50 l Wasserstoffsuperoxyd von $^1/_8$ Vol. Sauerstoff mit Ammoniak leicht alkalisch gemacht, zu nehmen; die Seide während 24 Stunden im kalten Bade, dann während 24 Stunden im Bad von 50° C. zu behandeln und dies abwechselnd fortzusetzen, bis zu vollständiger Bleichung (vgl. auch **89**. I. 411).

CH. GIRARD schlägt für das Bleichen von Tussah, Schappe und Flachs folgendes von LEBOUTEUX technisch angewendete Verfahren vor: 1. Durchziehen durch Salzsäure, um kalkige Bestandteile zu entfernen. 2. Entschälen mit Natriumcarbonat oder Natriumlauge von 2° B. mit nachherigem Waschen. 3. Ein oder mehrere Bäder von Ammoniumhypochlorit je nach Bedürfnis. 4. Durchziehen durch Salzsäure und Waschen. 5. Ein Bad von schwach ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd. 6. Waschen.

Das Ammoniumhypochlorit wird durch doppelte Umsetzung von Chlorkalk mit Ammoniumsulfat oder Carbonat erhalten.

Während des Bleichens, das langsam vor sich geht und mehrere Tage dauern kann, werden dem Hypochloritbad nach und nach kleine Mengen von Ammoniak zugesetzt. (Wenn man, nach HORAZ KOECHLIN, Tussahseide mit Wasserstoffsuperoxyd bleicht und statt des Ammoniaks gebrannte Magnesia zufügt, so erhält man ein sehr schönes Weifs, das dem auf sonstige Weise erzielten überlegen ist. Auch bei Versuchsbleichen von Baumwollstoffen mittels Wasserstoffsuperoxyd und Magnesia erzielte man gute Resultate.) Heutzutage bleicht man gewöhnlich mit Wasserstoffsuperoxyd allein entweder im warmen Bade oder durch Dämpfen. (Färber- und Muster-Zeitung; BIGw. **21**. 713—14.) ARENDT.

Schlufs der Redaktion: den 14. Januar 1890.

# Chemisches Central-Blatt.

1890 Band I. No. 6. 5. Februar.


## Übersichten.

### Allgemeine Chemie.

**Atomgewichtsbestimmungen** von **Guido Bodländer.** Der Bericht erstreckt sich auf Untersuchungen aus den Jahren 1887. 1888. 1889.

Betreffs der den Atomgewichten zu Grunde zu legenden Einheit hält BRAUNER (**89.** I. 146) es für richtiger, alle Zahlen auf O = 16, bez. H = 1,0025 zu beziehen und nicht auf H = 1. Das Verhältnis von H : O sei noch nicht genügend sicher festgestellt, und da das Verhältnis zu O die Grundlage der meisten Atomgewichtsbestimmungen sei, so müfste bei jeder Änderung des Verhältnisses H : O der Wert aller Atomgewichte geändert werden. Dagegen wenden MEYER und SEUBERT (**89.** I. 146) ein, dafs man zur Zeit noch nicht zu einer Änderung des Verhältnisses H : O = 1 : 15,96 gezwungen sei, weil die Bestimmungen, die andere Werte ergeben, mit nicht unbedeutenden Fehlerquellen behaftet sind (vgl. RAYLEIGH **89.** I. 564). Nicht einmal der praktische Vorteil besteht, dafs bei O = 16 die meisten Atomgewichte durch ganze Zahlen ausgedrückt werden können. OSTWALD (**89.** II. 13) hält die Einheit O = 16 deshalb für die empfehlenswerteste, weil der Sauerstoff die thatsächliche Norm für die Auswertung der Atomgewichte aller anderen Elemente ist, und weil das Verhältnis H : O mit einer durch die neueren Forschungen nicht beseitigten Unsicherheit von mindestens 0,3 % behaftet ist. In einer Replik spricht BRAUNER (**89.** II. 276) die Ansicht aus, dafs kein Grund vorliege, für H = O eine der zwischen 15,87 und 16,01 liegenden Zahlen, am wenigsten aber den Wert 15,96 vorzuziehen. Am zweckmäfsigsten bleibt es, alle Atomgewichte auf O = 16 zu beziehen. MEYER und SEUBERT dagegen wollen (**89.** II. 276) von dem Atomgewicht O = 15,96 nicht eher abgehen, bis der sichere Nachweis geführt ist, dafs diese Zahl fehlerhaft ist. Die Einheit H = 1 ist pädagogisch jedenfalls die bequemste, während der Wert H = 1,0025 keinen inneren Sinn hat. OSTWALD (**89.** II. 356) bleibt bei seiner Ansicht stehen, dafs man wiederum zu dem seit 60 Jahren geübten Brauch, O = 16 zu setzen, zurückkehren soll.

Dafs in der That für das Verhältnis H : O von verschiedenen Forschern in der letzten Zeit sehr verschiedene Werte gefunden worden sind, geht aus den folgenden Angaben hervor. E. H. KAISER (**87.** 1277) läfst Wasserstoff durch Palladium absorbieren, wägt den Palladiumwasserstoff, treibt das Gas durch starkes Erhitzen aus und wägt das übrigbleibende Palladium. Der so seinem Gewicht nach bestimmte Wasserstoff wird über Kupferoxyd verbrannt, und das Atomgewicht des Sauerstoffs zu 15,872 gefunden. In einer späteren Mitteilung (**88.** 1165) erhöht Vf. diesen Wert auf 15,9492, weil es anfänglich übersehen worden war, Spuren von Stickstoff aus der das Palladium enthaltenden Röhre vor der Wägung zu entfernen. SCOTT (**87.** 1483) mafs die Volume Wasserstoff und Sauerstoff, die sich zu Wasser vereinigen, und fand, dafs sich ein Volum O mit 1,994 Volumen H verbindet, woraus sich, wenn man D. des O bezogen auf H = 1 zu 15,9627 annimmt, das Atomgewicht O = 16,01 ergiebt. RAYLEIGH (**88.** 459) hat das Gewicht zweier Glaskugeln von möglichst gleicher Gröfse und Beschaffenheit, von denen die eine abwechselnd leer und mit

dem zu untersuchenden Gase gefüllt ist, verglichen, dabei brachte er im Gegensatz zu REGNAULT, von dem die Methode herrührt, eine Korrektion an für die Volumveränderung, welche die Kugel im ausgepumpten Zustande erfährt. Es ergab sich daraus D. von H : D. von O = 1 : 15,884 und wenn man das Verhältnis des Molekularvolums bei der Vereinigung 1 : 1,9965 annimmt, das Atomgewicht von O 15,912. In einer späteren Untersuchung (**89**. I. 564) hat RAYLEIGH bei den verschiedensten Darstellungsweisen des Wasserstoffs immer das gleiche Verhältnis des D. von H und O erhalten. Durch Wägung der sich vereinigenden Gase erhielt RAYLEIGH als Atomgewicht des Sauerstoffs die Zahl 15,89. COOKE und RICHARDS (**88**. 959 und 1150) haben Wasserstoff gewogen, indem sie das Gewicht eines evakuierten Glasballons und dann das Gewicht desselben, nachdem er mit Wasserstoff gefüllt war, feststellten. Der Wasserstoff wurde über glühendem Kupferoxyd verbrannt und die Menge des dabei gebildeten Wassers festgestellt. Es ergab sich als Durchschnittswert des Atomgewichts von O 15,953 + 0,0017. Später (**88**.961) brachten Vff. an diesem Wert die von RAYLEIGH vorgeschlagene Korrektion für die Volumveränderung des Glasballons beim Evakuieren an und kamen zu dem Wert 15,869 für das Atomgewicht von O. Mit Hilfe der RAYLEIGH'schen Korrektion berechnete CRAFTS (**88**. 994) unter Benutzung der von REGNAULT seiner Zeit angewandten Gefäfse die Veränderung, die REGNAULT's Werte danach erleiden würden. Es ergiebt sich daraus D. von H zu D. von O. 1 : 15,91 (D. von H : D. von N 1 : 13,98 zu D. von $CO_2$ 1 : 22,003). NOYES (**89**. II. 233) läfst zu einer gewogenen Menge Kupferoxyd Wasserstoff treten, kondensiert das gebildete Wasser in demselben Apparat, wägt, oxydiert das reduzierte Kupfer und wägt wiederum; er fand den Wert 15,856 ± 0,0028, den er selbst als fehlerhaft ansieht. JOHNSON (**89**. II. 309) sucht den Fehler von NOYES darin, dafs Kupfer Wasserstoff und Wasser hartnäckig zurückhält; auch läfst sich der Schwefel aus CuO durch Oxydation und Reduktion nicht entfernen.

Zur Atomgewichtsbestimmung des *Fluors* wandte CHRISTENSEN (**87**. 984) das von ihm früher dargestellte Manganidfluorammonium (**87**. 475) an und fand für H = 1 die Zahl 18,96, für O = 16, 18,99. Mit dem *Tellur* hat sich BRAUNER (**89**. II. 238, 397 und 634) beschäftigt; sehr übereinstimmende Werte im Mittel 127,6 bezogen auf O = 16 erhielt er bei Untersuchung des Tellurtetrabromids. Dagegen ergaben sich aus der Brombestimmung im Tellurdibromid Werte, die von 130—133 schwanken, und aus der Untersuchung von Sauerstoffverbb. des Tellurs Zahlen, die zwischen 125 und 126 liegen. BRAUNER glaubt, dafs das Tellur kein einheitlicher Körper ist, und hat für diese Ansicht schon einige weitere Anhaltspunkte gefunden.

Durch Reduktion gewogener Mengen Wolframsäure und Wägung des erhaltenen *Wolframs* bestimmte WADDEL (**87**. 112) dessen Atomgewicht zu 184,5, wenn O = 16, und 184,04 wenn O = 15,96.

KRÜSS und NILSON (**87**. 1018) haben durch Analyse der Verb. 2 KF. Nb $OF_3$ des Atomgewichts des *Niobs* zu 93,96 festgestellt.

Von den Elementen der Siliciumgruppe wurde das *Silicium* selbst von THORPE und YOUNG (**87**. 687 und 776) untersucht. Durch Zers. gewogener Mengen Siliciumtetrabromids mittels Wasser und Wägung der gebildeten Kieselsäure erhielten sie das Atomgewicht des Siliciums für H = 1 zu 28,332. Für die Atomgewichtsbestimmung des *Zirkoniums* ging BAILEY (**89**. II. 311) vom Sulfat aus, von dem für gewogene Mengen durch Glühen in Zirkondioxyd verwandelten, welches zurückgewogen wurde. Sie fanden für H = 1 den Wert 90,401, für O = 1, 5,664. Durch Elektrolyse der Doppelsalze des *Zinns* $SnCl_4$. $2H_4NCl$ und $SnCl_4$ 2KCl ermittelten BONGARTZ und CLASSEN (**88**. 1526) das Atomgewicht dieses Metalls zu 118,8, wenn O = 15,96 oder 119,1, wenn O = 16 angenommen wird. Reines *Thorium* wurde von KRÜSS und NILSON (**87**. 977) aus Thorit von Brevig gewonnen,

bei Analyse von dessen Sulfat $Th(SO_4)_2 + 8\,H_2O$ ermittelten dieselben das Atomgewicht des Thoriums zu 231,87.

Das Gemenge der Yttererden, welches RAMMELSBERG (87. 1098) aus Gadolinit von Hitterö und Ytterby darstellte, ergab für das durchschnittliche Atomgewicht der *Yttriummetalle* in dem einen Falle 109, in dem anderen 100.

Für die Bestimmung des Atomgewichts des *Chroms* schlägt LUPTON (88. 1078) Reduktion des Ammoniumdichromats oder glühenden Merkurochromats vor. RAWSON (89. I. 689) ging in der That vom Ammoniumdichromat aus, welches er durch HCl u. A. reduzierte. Durch Wägung des erhaltenen $Cr_2O_3$ ergab sich $H : Cr = 1 : 52{,}061$. Bei Versuchen, die Atomgewichte von *Kobalt* u. *Nickel* nach der WINKLER'schen Methode zu bestimmen (89. I. 182) fanden KRÜSS u. SCHMIDT, dafs dabei nicht reines Gold gefällt wird, sondern dafs dasselbe noch etwas Kobalt und Nickel enthält. WINKLER (89. I. 618) widerspricht dem und erklärt die Ergebnisse jener dadurch, dafs die von ihnen angewandten Metalle nicht frei von Alkali gewesen wären. KRÜSS u. SCHMIDT (89. II. 739) wollen auf die Einwendungen WINKLER's erst antworten, nachdem sie genauer festgestellt haben, aus welchen Bestandteilen die bisher als Elemente betrachteten Metalle Kobalt und Nickel bestehen (vgl. KONINCK 89. I. 504).

REYNOLDS u. RAMSAY (87. 778 u. 88. 139) lösten *Zink* in Säuren und mafsen den dabei entwickelten Wasserstoff. Sie fanden $H : Zn = 1 : 65{,}4787 \pm 0{,}016$; durch Überführung gewogener Mengen von Zink, welches sie durch Destillation im Vakuum gereinigt hatten, ermittelten MORSE und BURTON (88. 1167) das Atomgewicht des Zinks zu 65,269 bei $O = 16$ und 65,106 bei $O = 15{,}96$. GLADSTONE und HIBBERT (89. II. 243 u. 399) benutzten für Atomgewichtsbestimmung des Zinks die Beobachtung, dafs bei Verwendung von amalgamiertem Zink als Anode in einem Zinksulfatvoltameter sich nur reines Zink löst. Sie stellten deshalb eine Reihe von Kupfer-, Silber- und Zinkvoltametern auf und verglichen die Menge des gelösten Zinks mit dem abgesetzten Silber u. Kupfer. Sie erhielten im ersten Fall, bezogen auf $Ag = 107{,}66$ den Wert 65,29, im zweiten, bezogen auf $Cu = 63{,}33$, den Wert 65,37, im Mittel als wahrscheinlichsten Wert 65,3.

Ebenfalls nach dem FARADAY'schen Prinzip hatte SHAW (87. 1221) das Verhältnis der Atomgewichte von *Kupfer* zu Silber ermittelt. Es ergiebt sich, wenn $Ag = 107{,}66$, der Wert 63,33. Durch Ausfällen von Silber durch Kupfer stellte auch RICHARDS (87. 964. 1168. 1200) das Verhältnis der Atomgewichte von Kupfer zu Silber fest und fand, bezogen auf 107,66, wie in der letzten Mitteilung als definitives Ergebnis angegeben, den Wert 63,437.

Durch Analyse des Kaliumauridibromids fand KRÜSS (87. 215 u. 330) Werte von 196,619 bis 196,741 und durch Analyse des Goldchlorids den Wert 196,622 und als wahrscheinlichsten Wert die Zahl 196,64 für das Atomgewicht des *Goldes*. Ebenfalls vom Kaliumauridibromid ausgehend, gelangten THORPE und LAURIE (87. 689 u. 778 u. 88. 364) zu den Werten 196,837 bis 196,876. MALLET schlägt (87. 1341) zur Bestimmung des Atomgewichtes vor, die Menge des Wasserstoffes zu vergleichen, welche eine bestimmte Menge Zink aus Schwefelsäure entwickelt mit der Menge des Goldes, welche es aus einer Goldchloridlsg. fällt. Wahrscheinlich auf diesem Wege gelangte er (89. II. 244) zu dem Werte 196,762.

Durch Untersuchung der Chloroplatinate und Berechnung von SEUBERT's Analysen gelangen DITTMAR und MAC ARTHUR (88. 302) zu dem Ergebnisse, dafs SEUBERT's Zahl 194,8 zu niedrig u. wahrscheinlich durch die Zahl 196 für das Atomgewicht des *Platins* zu ersetzen ist. E. H. KEISER analysierte die Verb. $Pd(NH_3Cl)_2$ und fand für $H = 1$ den Mittelwert 106,352 für $O = 16$ den Wert 106,62 für das Atomgewicht des *Palladiums*. SEUBERT (88. 964) leitete aus Unterss. des Ammonium- u. Kaliumosmiumchlorids für das Atomgewicht des *Osmiums* den Wert 191 ab. JOLY (89. I. 127 u. 89. II. 69, vgl. auch JOLY u. DEBRAY 88. 220. 462. 963) reduzierte

Rutheniumdioxyd im Wasserstoffstrome u. erhielt für H = 1 *Ruthenium* = 101,41 für O = 16, R = 101,66. Zu nahe den gleichen Werten gelangte Vf. durch Reduktion des Nitrosochlorids $RuCl_3NO + H_2O$ und des Ammoniumsalzes.

Von gröfster Wichtigkeit endlich für unseren Gegenstand ist, dafs Stas (**90**. I. 87) auch nach Prüfung der Einwände von Dumas betreffs der Okklusion von Sauerstoff durch Silber keine Veranlassung gefunden hat, die von ihm angegebenen Werte abzuändern.

Die folgende Tabelle giebt eine Zusammenstellung der hier mitgeteilten Atomgewichtsbestimmungen:

| Elemente | Autoren | Atomgewichte | |
|---|---|---|---|
| | | H = 1 | O = 16 |
| Chrom | Rawson | 52,061 | |
| Fluor | Christensen | 18,96 | 18,99 |
| Gold | Krüss | 196,64 | |
| „ | Thorpe u. Laurie | 196,837—196,876 | |
| „ | Mallet | 196,762 | |
| Kupfer | Shaw | 63,33 | |
| „ | Richards | 63,437 | |
| Niob | Krüss u. Nilson | 93,96 | |
| Osmium | Seubert | 191 | |
| Palladium | Keiser | 106,352 | 106,62 |
| Platin | Dittmar u. Mac Arthur | 196 | |
| Ruthenium | Joly | 101,41 | 101,66 |
| Sauerstoff | Keiser | 15,9492 | |
| „ | Rayleigh | 15,912 | |
| „ | „ | 15,89 | |
| „ | Scott | 16,01 | |
| „ | Cooke u. Richards | 15,869 | |
| „ | Noyes | 15,856 | |
| Silicium | Young | 28,332 | |
| Tellur | Brauner | | 127,6 |
| Thorium | Krüss u. Nilson | 231,87 | |
| Wolfram | Waddel | 184,04 | 184,56 |
| Yttriummetalle | Rammelsberg | 100—109 | |
| Zink | Reynolds u. Ramsay | 65,4787 | |
| „ | Morse u. Burton | 65,106 | 65,269 |
| „ | Gladstone u. Hibbert | 65,3 | |
| Zinn | Bongartz u. Classen | 118,8 | |
| Zirkonium | Bailey | 90,401 | 90,624. |

## Apparate.

**Fr. Stolba**, *Stehendes Absorptionsrohr*. Das zu quantitativen Bestimmungen namentlich benutzte Absorptionsrohr besteht aus einem 44 cm langen Rohre von 1,5 cm äufseren Durchmesser, dessen gröfserer Teil zu einer horizontalen Spirale gebogen ist, und dessen Enden senkrecht aufsteigen. Das Rohr ist mit Gummistopfen verschlossen, durch den je ein unten zugeschmolzenes Gaszu- und -ableitungsrohr gehen; in diese ist 6 mm weiter oben eine Öffnung von ca. 2 mm eingefeilt. Zieht man die Röhrchen in die Höhe, so kommen die Öffnungen in den Gummistopfen zu liegen und sind dann geschlossen. Bei $CO_2$-Bestimm. ist die Spirale mit Natronkalk und die senkrechten Röhren mit Kalistückchen und einer Schicht Glaswolle verschlossen.

Das Rohr wiegt mit Füllung nicht mehr als 40 g. Der Apparat läfst sich zum Trocknen von Gasen ebenfalls verwenden. (Sitz.-Ber. Böhm. Ges. d. Wiss. 1889. **2**. 45; ChZ. **13**. Rep. 348. 21/12. 89.) PROSKAUER.

**Joh. V. v. Divis**, *Apparat zur ununterbrochenen Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten.* (DRP. 49 700. 11/5. 89.). Die zu prüfende Fl. strömt bei *G* in das Gefäfs *C* ein, um bei *H* wieder frei herauszufliefsen, wodurch im Gefäfse *C* stets die nämliche, gleich hohe Flüssigkeitssäule eingehalten wird. Auf Grund des archimedischen Prinzips erleidet der Schwimmkörper *B* (Fig. 33) einen desto stärkeren Auftrieb, je dichter die zu prüfende, das Gefäfs durchströmende Fl. ist. Der Schwimmer steigt bei Zunahme der Dichte der Fl. entsprechend in die Höhe oder sinkt bei Abnahme der Dichte her-

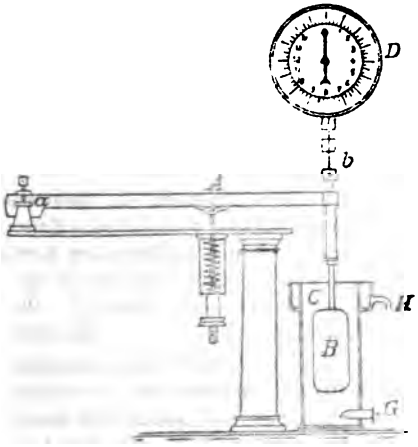



Fig. 33.

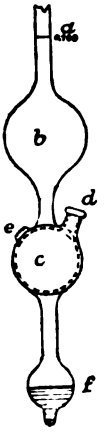



Fig. 34.

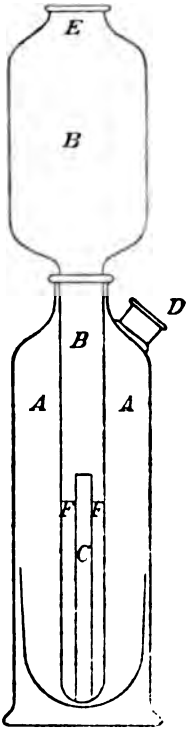



Fig. 35.

unter, wobei der Hebel *A* eine drehende Bewegung um den Stützpunkt *a* mitmacht. Diese Bewegung wird durch Faden *b* und eine Rolle auf den Zeiger übertragen, welcher auf einer erfahrungsmäfsig festgestellten kreisförmigen Skala *D* die betreffenden Dichteänderungen in bestimmten Graden anzeigt. (ChZ. **14**. 36. Prelouc Böhmen.) ARENDT.

**Aug. Eichhorn**, *Instrument zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten und Gasen.* (DRP. 49 683. 1/6. 89.) Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes einer Fl. wird der in sich abgeschlossene Hohlraum *c* (Fig. 34), dessen Inhalt genau bestimmt ist, mit der zu untersuchenden Fl. von 15°C. angefüllt und der Glasstöpsel *d* dergestalt in den Ansatz eingesetzt, dafs sich im Hohlraume keine Luftblase bildet. Taucht man alsdann das Instrument in destilliertes W. von 15°C., so kann das spez. Gewicht der Fl. unmittelbar an der auf der Röhre *a* angebrachten Skala abgelesen werden. Die Kugel *b*, Glasauge *e*, sowie die mit Quecksilber gefüllte Kugel *f* dienen zur Herstellung des stabilen Gleichgewichtes des Instrumentes. (ChZ. **14**. 36. Dresden.) ARENDT.

**J. Habermann**, *Schwefelwasserstoffapparat.* (Fig. 35.) In das Gefäfs *A* giebt man durch *D* zuerst eine Lage von Glaskugeln und darauf 40 g Schwefeleisen in haselnufsgrofsen Stücken. In das Gefäfs *B* gieſst man 400 ccm einer aus 1 Volum

$H_2SO_4$ und 8 Vol. W. gemischten Säure. Bei dieser Beschickung wird das angewandte Schwefeleisen gerade vollständig aufgelöst. Das in das untere Ende der Flasche *B* eingeschmolzene Röhrchen *C* bewirkt, dafs, wenn man $H_2S$ gebraucht u. das Gasentbindungsrohr, welches mittels eines Stopfens in *D* eingesetzt ist, geschlossen hat, die mit Eisenvitriol am meisten gesättigten und deshalb schwersten Teile der Fl. beim Zurücktreten der Säure aus *A* nach *B* in den Raum *F* zwischen *C* und *B* fliefsen. Tritt der Apparat wieder in Gebrauch, so bleibt dieser Teil der Fl. in *B* zurück, und die wenig Eisenvitriol enthaltende Säure fliefst nach *A*. Bei neuerlichem Schliefsen des Entbindungshahnes wird die Lsg. in *F* event. durch eine an Eisenvitriol reichere verdrängt etc. Hierdurch findet ein teilweises Mischen der Fl. statt und die vollständige Ausnützung der Säure wird mehr gesichert, als bei dem KIPP'schen Apparate. (Verh. naturf. V. Brünn; ZAng. 1890. 33.) BODLÄNDER.

## Anorganische Chemie.

**A. Fock** und **K. Klüss**, *Zur Kenntnis der thioschwefelsauren Salze.* (2. Abhandl.) Vff. beschreiben folgende Salze: 1. *Thioschwefelsaures Strontium*, $SrS_2O_3 + aq.$, monosymmetrische, meist dicke, tafelförmige, kleine Krystalle; das Salz zers. sich schon bei 100°. 2. *Thioschwefelsaures Magnesium*, $MgS_2O_3 + 6aq.$, farblose, rhombische, tafelförmige Krystalle, erhalten aus thioschwefelsaurem Barium und Magnesiumsulfat. 3. *Thioschwefelsaures Nickel*, $NiS_2O_3 + 6aq.$, isomorph mit dem Magnesiumsalze, grüne Tafeln aus Nickelsulfat und Bariumthiosulfat. 4. *Thioschwefelsaures Kobalt*, $CoS_2O_3 + 6aq.$, rosenrote, asymmetrische Prismen. 5. *Thioschwefelsaures Eisenoxydul*, $FeS_2O_3 + 5aq.$, grünliche, asymmetrische, prismatische Krystalle. Alle angeführten Salze werden von den Vffn. hinsichtlich der auftretenden Krystallflächen, Winkel etc. genau beschrieben; aufserdem werden durch diese Arbeit die von RAMMELSBERG, VORTMANN und PADBERG gemachten Angaben bestätigt. (B. 22. 3310—16. 13/1. [24/12.] 89. Berlin. II. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

**Otto Brunn**, *Beiträge zur Kenntnis des Arsen- und Antimonwasserstoffgases.* Leitet man Schwefelwasserstoff und Arsenwasserstoff in luftfreies W., so bleibt die Fl. zunächst klar; nach halbtägigem Stehen beginnt eine sich allmählich steigernde Schwefelarsenabscheidung, welche Vereinigung durch den vom W. allmählich absorbierten Sauerstoff bewirkt wird. Letzteres ergiebt sich daraus, dafs bei Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Schwefelwasserstoff im Gaszustande und luftfrei selbst im Sonnenlichte keine Spur von Schwefelarsen sich bildet, während dieses bei Zutritt von Luft sofort geschieht. Hierbei wird der Arsenwasserstoff zunächst oxydiert, indem nach den Verss. des Vff's. Arsenwasserstoff durch viel Luft unter Ausscheidung von fast reinem Arsen (schwarz, pulverförmig) und durch wenig Luft unter Ausscheidung einer Verb. von Arsen mit Wasserstoff (braun, flockig) zersetzt, bez. oxydiert wird. In der ersten Phase der Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Schwefelwasserstoff wird daher der erstere oxydiert, in der zweiten wirkt der Schwefelwasserstoff auf das Oxydationsprod. unter Bildung von Schwefelarsen ein. Bei 230° treten auch luftfreier Arsenwasserstoff und Schwefelwasserstoff unter Bild. von Schwefelarsen in Rk., und zwar ebenfalls in zwei Phasen, indem, wie in einem besonderen Vers. festgestellt wurde, bei jener Temperatur zunächst der Arsenwasserstoff in metallisches Arsen u. Wasserstoff zersetzt wird, worauf dann die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes erfolgt. Antimonwasserstoff (aus Antimonnatriumamalgam) und Schwefelwasserstoff wirken im Gaszustande und vollkommen luftfrei schon im Dunkeln, schneller im Lichte, unter Bild. von Schwefelantimon aufeinander ein. Es zeichnet sich Antimonwasserstoff überhaupt durch seine leichte Zersetzbarkeit aus, welche u. a. durch Kalilauge, Schwefelsäure, selbst in sehr verdünntem Zustande bewirkt wird. Die Dissociationstemperatur des Antimonwasserstoffes liegt schon bei ca. 150°, so dafs diese

leichte Zersetzbarkeit zur Erkennung von Spuren von Antimonwasserstoff neben Arsenwasserstoff in Gasgemengen benutzt werden kann. Vf. ließ ein Gemenge beider Gase durch auf 208—210° erhitzte, 0,8—1 m lange Röhren streichen, wobei sich die Innenseite mit einem dichten Metallspiegel von Antimon überzog, der keine Spur von Arsen enthielt. Zur Heizflüssigkeit diente ein aus Petroleum gewonnenes, bei 208—210° am Rückflußrohre siedendes Öl. Die Röhre war spiralig gewunden und geschah das Erhitzen in einem ERLENMEYER'schen Kolben. (B. **22**. 3202—7. 13/1. [9/12.] 89. Prag. Chem. Lab. d. k. k. deutsch. Univ.) WACHTER.

**H. Dufet**, *Krystallographische Notizen.* Die Messungen beziehen sich auf folgende Salze, denen die Namen der Darsteller mit den betr. Nachweisen beigegeben sind: 1. $Rh_2C_6O_{12}.3K_2C_2O_6 + 9H_2O$ (LEIDIÉ. **88**. 1167); triklin; a : b : c = 1,07320 : 1 : 1,03163; bc = 98° 10′ 540″; ac = 104° 17′ 20″; ab = 66° 11′ 40″. Tafelförmig nach einem Hemiprisma.

2. $RuCl_2(NO) + 5H_2O$ (JOLY, **89**. I. 743); triklin; a : b : c = 1,22442 : 1 : 0,80713; bc = 101° 4′ 40″; ac = 108° 56′; ab = 89° 58′. Tafelförmig nach 001.

3. $Ru.NO.OH.Cl_2(4H_2N)$ (Nr. 3—7: JOLY, **89**. II. 345); monoklin; a : b : c = 1,55652 : 1 : 1,46472; ac = 78° 45′. Linsenförmige Krystalle.

4. $Ru.NO.OH.Br_2(4H_2N)$; a : b : c = 1,58761 : 1 : 42468. Denjenigen des Chlorürs sehr ähnliche, aber weniger gut entwickelte Krystalle.

5. $Ru.NO.OH.J_2(4H_2N)$, mit den beiden vorigen Salzen isomorph, aber in rhomboederähnlichen Gestalten entwickelt.

6. $Ru.NO.OH(SO_4)(4H_2N)$: triklin; a : b : c = 1,63014 : 1 : 1,28274; bc = 110° 12′; ac = 114° 4′; ab = 83° 33′. Dick tafelförmig nach 001.

7. $Ru.NO.OH(NO_3)_2.4H_2N$; monoklin; a : b ; c = 1,41492 : 1 : 1,37734; ac = 68° 18′. Prismatisch nach 001 und 110.

8. $Ru_2O_2(N_2O_3)_2 4KNO_2$ (JOLY und VÈZES, **89**. II. 968); monoklin; a : b : c = 0,99848 : 1 : 0,56720; ac = 87° 14′ 20″. Prismatische Krystalle.

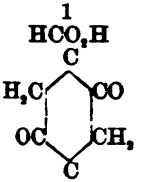
9. $C_4H_2O_6.2MoO_3 + 2H_2O$ (PÉCHARD, **89**. II. 70: die Formel wird von DUFET unrichtig angegeben): monoklin : a : b : c = 0,9472 : 1 : 1,0729; ac = 93° 52′ 20″. Linsenförmige, wenig gut entwickelte Krystalle.

10. $NaH_2PO_2 + 5H_2O$ (AMAT, **88**. 820); monoklin; a : b : c = 1,20173 : 1 : 0,79637; ac = 70° 7′. Prismatische, sehr schön und groß entwickelte Krystalle. (BMfr. **12**. 466—80. 17/1. [Nov. 89.].) NIES.

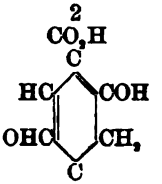
## Organische Chemie.

**W. Muthmann**, *Über Polymorphie und Mischkrystalle einiger organischer Substanzen.* Alle untersuchten Körper stehen in Beziehung zum Succinylobernsteinsäureester, welcher (ein Fall von Tautomerie) sich als p-Diketohexamethylen-p-dicarbonsäureester (Formel 1) oder als p-Dioxydihydro-p-dicarbonsäureester (Formel 2) auffassen läßt.

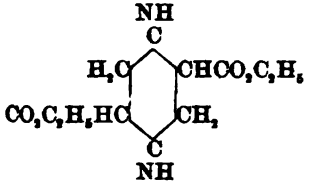
1



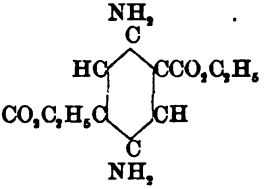
2



1. *Diimid des Succinylobernsteinsäureäthylesters;* F. 181°. Während aus Aceton Krystalle sich bilden, welche aus ∞P2.R zusammengesetzt sind, so wird die trapezoedrisch-tetartoedrische Natur an den trigonalen Prismen erkannt, welche sich aus einer Lösung in Essigäther absetzen. Als Axenelemente wurden a : c = 1 : 0,58867 berechnet.

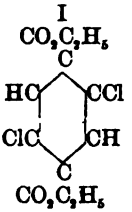


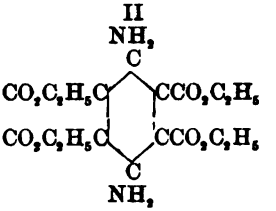
2. *p-Diamidoterephtalsäurediäthylester*; F. 166½°. Aus einer Lösung in Chloroform oder Essigäther scheiden sich zuweilen Krystalle mit gleichem Schmelzpunkt ab, hexagonale mit a : c = 1 : 0,6359, und monokline mit a : b : c = 0,62162 : 1 : 0,55165; ac = 61° 26, welche sich bei 73—75° in die hexagonale Modifikation umsetzen.



3. *Mischkrystalle des p-Diamidoterephtalsäureesters mit dem Diimid des Succinylobernsteinsäureesters.* Die aus Essigätherlsg. in zwei Verhältnissen hergestellten Mischkrystalle ergaben, verglichen mit den Grenzverbb., folgende Resultate: 100% Amidoverb.: F. 166,8°; ∞P2.R; R. 61° 40'; 2R = 91° 20'; 80% Amidoverb., 20% Imid: F. 168½°; ∞P$_2$.2R; 2R (schwankend an demselben Krystall) 84° 55'—94°55'; 50% Amidoverb., 50% Imid: F. 171°; $\frac{\infty P2}{4}$ r. + $\frac{R15}{2}$ r. — $\frac{R15}{2}$ b, Winkel dieser Trapezoëder 118° 45'; 0% Amidoverb., 100% Imid: F. 180½°; Krystallformen wie bei der vorigen Verbindung.

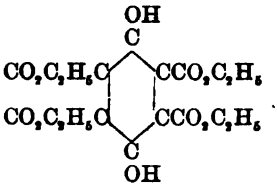
4. *p-Dichlorterephtalsäurediäthylester*; F. 107—108°. Aus Lg. und Ä. umkrystallisiert. Monoklin, nach 0P tafelförmige Krystalle; a : b : c = 1,2229 : 1 : 2,2746; ac = 88° 16' (Formel I).





5. *p-Diamidopyromellithsäuretetraäthylester*; F. 134°. Durch Vorherrschen von ∞P prismatische Krystalle des monoklinen Systems mit a : b : c = 0,66945 : 1 : 0,62686; ac = 61° 17' (Formel II).

6. *p-Dioxypyromellithsäuretetraäthylester.* Beim Auskrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff werden zwei Modifikationen nebeneinander erhalten, die eine vorwiegend bei gewöhnlichcr, die andere bei niederer Temperatur, (—5°). Beide sind monoklin, die erste durch Streckung nach der b-Axe nadelförmig mit a : b : c = 2,3875 : 1 : 3,0602; ac = 64°36'; die zweite nach 0P dick tafelförmig mit a : b : c = 1,7896 : 3,3206 : ac = 81°53'. Eine dritte Modifikation mit F. 133,2—133,6° bildet sich aus Nr. 1 bei 111—115°, eine vierte mit F. zwischen 123 und 129° aus Nr. 2 bei 63½—64°. Für eine genauere krystallographische Untersuchung der beiden letzten Modifikationen fehlte genügendes Material. (ZKr. **15**. 60—79. 14/12. 88. München.) NIES.



**V. v. Zepharovich**, *Die Krystallformen einiger organischer Verbindungen.* Nr. 1—9 beziehen sich auf von J. v. JANOWSKY (**89**. II. 34) dargestellte Körper, dessen eigene Angaben erweiternd und zum Teil berichtigend.

1. *p-Azotoluol*: $CH_3—C_6H_4—N=N—C_6H_4—CH_3$. F. 144°. Nach 001 nadelförmig gestreckte, monokline Krystalle mit a : b : c = 1,6116 : ? : 1; ac = 89° 15'.

2. *Axoxytoluol*: $\begin{matrix} CH_3—C_6H_4—N \\ CH_3—C_6H_4—N \end{matrix}\!\!>O$. Beim Auskrystallisieren aus PAe. bilden sich successive zweierlei, nach JANOWSKY trotz gleicher empirischer Formel chemisch verschiedene Krystalle: 1. F. 75° in monoklinen, nicht näher untersuchbaren Kry-

stallen, 2. F. 69—69,5°, ebenfalls monoklin mit a : b : c = 1,4971 : 1 : 1,0196; ac = 75° 30′; teils tafelförmig nach 100, teils lanzettförmig, von wenig ebenen Flächen begrenzt.

3. *Monobromazoxytoluol*: $\begin{matrix}CH_3—C_6H_3Br—N\\ CH_3—C_6H_4\quad —N\end{matrix}\!\!>O$; F. 59°. Monoklin; a : b : c = 1,5194 : 1 : 1,01; ac = 75° 28½′; durch 001, 100 u. 120 vorwaltend gebildete Säulchen.

4. *Mononitro-p-azotoluol*: $C_{14}H_{12}NO_2N_2$. Die aus 100, 010 und 001 gebildeten triklinen Nadeln und Säulchen lassen nur eine Bestimmung der Axenwinkel zu: bc = 118° 45½′; ac = 116° 1′; ab = 55° 7½′.

5. *Trinitro-p-azotoluol*: $C_{14}H_{11}(NO_2)_3N_2$. F. 189°. Triklin; aber ebenfalls nur durch die drei Pinakoide begrenzt, daher blos die Axenwinkel bestimmbar: bc = 113° 46′ 34″; ac = 115° 3′ 30″; ab = 72° 29′ 18″.

6. *Tetranitro-p-azotoluol*: $C_{14}H_{10}(NO_2)_4N_2$. F. 198—200°. Triklin; a : b : c = 0,8399 : 1 : 1,0125; bc = 115° 27′ 50′; ac = 114° 53′ 12″; ab = 71° 45′ 40″; nach 010 tafelförmig.

7. *o-Toluidin-m-sulfosäure*: $C_6H_3CH_3NH_2SO_3H$. Triklin, doch monoklinen Formen sehr nahestehend. Die unter Annahme des letzteren Systems aus den Messungen resultierenden Werte sind: a : b : c = 0,8890 : 1 : 0,6422; ac = 84° 20′.

8. *p-Toluidin-o-sulfosäure*: $C_6H_3.CH_3.SO_3H.NH_2$. Monoklin; a : b : c = 1,24 : 1 : 2,22; ac = 83° 1′; nach der c-Axe stark verkürzte Tafeln und Säulchen.

9. *Nitroazobenzolnitrolsäure*: $C_{12}H_9N_4O_3$. F. 218°. Rhombisch: a : b : c = 0,75 : 1 : 1,96; durch Vorwalten des konvex entwickelten 001 tafelförmig. — Die unter Nr. 10—12 folgenden Körper wurden von F. Reinitzer (**88**. 1096) dargestellt.

10. *Cholesterylacetat*: $C_{27}H_{45}.C_2H_3O_2$. F. 114,3 — 114,7°. Monoklin; a : b : c = 1,8446 : 1,7283; ac = 73° 38′. Nach der a-Axe gestreckte, sechsseitige Tafeln und Nadeln.

11. *Bromcholesterylacetat*: $C_{27}H_{45}Br_2.C_2H_3O_2$. Aus Ä.-A. bilden sich zuerst trikline, bei sehr verlangsamter Verdunstung monokline Krystalle. Monokline Modifikation: F. 117,6—118°; a : b : c = 1,3283 : 1 : 2,5346; ac = 82° 9′; nach der b-Axe verlängerte Tafeln. Trikline Modifikation: F. 115,4—115,8°. Nähere Messungen liefsen sich an den papierdünnen Lamellen nicht durchführen.

12. *Cholesterylbenzoat*: $C_{27}H_{45}C_7H_5O_2$. F. 145,5—146,6°. Quadratische Tafeln mit a : c = 1 : 0,9045.

13. *Kampferderivat*: $C_9H_{11}(C_2H_5)O_4$. Von J. Kachler und F. V. Spitzer dargestellt (**85**. 724). F. 52°. Monoklin; a : b : c = 0,9862 : 1 : 1,4782; ac = 77° 50′; nach 001 tafelförmig.

14. *Äthylester der Anhydro-α-oxycampheronsäure*: $C_9H_{11}(C_2H_5)O_3$. Von J. Kachler und F. V. Spitzer dargestellt (**88**. 1465). F. 155—156°. Rhombisch; a : b : c = 0,2997 : 1 : 0,7366; nach der c-Axe verlängerte Tafeln und Nadeln. — Die unter Nr. 15—18 folgenden Körper wurden von W. Fossek dargestellt (**85**. 88; **86**. 321.)

15. *Oxyisoamylphosphinsäure*: $C_5H_{13}PO_4$. Hinsichtlich der dünnen sechsseitigen Tafeln läfst sich nur Zugehörigkeit zu dem monoklinen System konstatieren.

16. *Oxyisobutylphosphinsäure*: $C_4H_{11}PO_4$. Rhombisch; a : b : c = 0,9715 : 1 : 3,9383. Dicke Tafeln, wesentlich aus 001.111 gebildet.

17. *Oxyönanthylphosphinsäure*: $C_7H_{17}PO_4$. Monoklin; a : b : c = 1,8442 : 1 : 1,9574; ac = 73° 59′. Durch Vorherrschen von 001 sechsseitige Tafeln, in der Richtung der a-Axe etwas verlängert.

18. *Oxypropylphosphinsäure*: $C_3H_9PO_4$. Die durch Vorwalten von 001 tafelförmigen, aber nur approximativ meßbaren Krystalle sind monoklin mit a : b : c = 0,8766 : 1 : ?; ac = 71°. (ZKr. **15**. 213—33. 1/3. 89. Prag.) Nies.

**M. Weibull**, *Vergleichende krystallographische Untersuchung von Benzol- und Toluolmonosulfonverbindungen.* (Mit 13 Holzschnitten.) Die im Folgenden beschrie-

benen Benzolverbindungen wurden vom Vf., die Toluolmonosulfonsäuren und ihre Verbb. von K. Wallin und P. Klason (B. 12. 1848 u. 19. 2952) dargestellt.

1. *Benzolsulfonamid*: $NH_2SO_2C_6H_5$. Monoklin; a : b : c = 1,4759 : 1 : ?; ac = 56° 28,5′. Tafelförmig nach 001.

2. *Benzolsulfonsaures Kali*: $KOSO_2C_6H_5 + 1$ aq. Monoklin; a : b : c = 1 : ? : 1,2306; ac = 86° 48′. Nadeln nach der b-Axe.

3. *Benzolsulfonsaures Natron*: $NaOSO_2C_6H_5 + 1$ aq. Monoklin; a : b : c = 0,407 : 1 : 0,50 (annähernd); ac = 90° (annähernd). Nadeln nach der c-Axe.

4. *Benzolsulfonsaures Ammoniumoxyd*: $NH_4O.SO_2C_6H_5$. Rhombisch; a : b : c = 0,962 : 1 : 1,942. Tafeln nach 001.

5. *Benzolsulfonsaures Bariumoxyd*: $Ba[OSO_2C_6H_5]_2 + 1$ aq. Rhombisch; a : b : c = 0,978 : 1 : 1,227. Gekrümmte, vorwiegend von Pyramiden begrenzte Tafeln.

6. *Benzolsulfonsaurer Kalk*: $Ca(OSO_2C_6H_5)_2 + 1$ aq. Rhombisch, isomorph mit dem Bariumsalz: a : b : c = 0,998 : 1 : 1,217.

7. *Benzolsulfonsaures Bleioxyd*: $Pb[OSO_2C_6H_5]_2 + 1$ aq. Rhombisch; a : b : c = 0,994 : 1 : 1,508.

8. *Benzolsulfonsaures Zinkoxyd*: $Zn[OSO_2C_6H_5]_2 + 6$ aq. Monoklin; a : b : c = 3,546 : 1 : 1,108; ac = 86° 6′. Die Verbb. der Metalle der Magnesiumreihe sind isomorph und krystallisieren in vier- oder achtseitigen Tafeln.

9. *Benzolsulfonsaures Manganoxydul*: $Mn[OSO_2C_6H_5]_2 + 6$ aq. Monoklin; a : b : c = 3,602 : 1 : 1,1142; ac = 86° 24,5′.

10. *Benzolsulfonsaure Magnesia*: $Mg[OSO_2C_6H_5]_2 + 6$ aq. Monoklin; a : b : c = 3,538 : 1 : 1,009; ac = 86° 38′.

11. *Benzolsulfonsaures Kadmiumoxyd*: $Cd[OSO_2C_6H_5]_2 + 6$ aq. Monoklin; a : b : c = 3,645 : 1 : 1,123; ac = 86° 20,5′.

12. *Benzolsulfonsaures Kupferoxyd*: $Cu[OSO_2C_6H_5]_2 + 6$ aq. Monoklin; a : b : c = 3,653 : 1 : 1,114; ac = 86° 38′.

13. *Benzolsulfonsaures Zink-Kupferoxyd*: (% Zn, % Cu) $[OSO_2C_6H_5]_2 + 6$ aq. Monoklin; a : b : c = 3,558 : 1 : 1,113; ac = 86° 5,5′.

14. *p-Toluolsulfonamid*: $NH_2SO_2C_6H_4CH_3$. Monoklin; a : b : c = 1,0035 : 1 : 0,4011; ac = 68° 58,5′; vier- und sechsseitige Blätter nach 010.

15. *p-Toluolsulfonsäure*: $HOSO_2C_6H_4CH_3 + {}^1/_2$ aq. (?) Monoklin; a : b : c = 0,782 : 1 : 2,665 (annähernd); ac = 82° 5′. Wegen Zerfließlichkeit der dick tafelförmigen Krystalle sind die Bestimmung des Gehaltes an W. und die Messungen nur unsicher.

16. *p-Toluolsulfonsaures Kali*: $KO.SO_2C_6H_4CH_3 + 1$ aq. Rhombisch; a : b : c = 0,8650 : 1 : 3,2982. Lange Prismen nach der a-Axe.

17. *p-Toluolsulfonsaures Natron*: $NaOSO_2C_6H_4CH_3 + 4$ aq. Rhombisch; a : b : c = 0,340 : 1 : 1,329. Wegen leichter Trübung der Krystalle sind die Messungen unsicher.

18. *p-Toluolsulfonsaures Ammoniumoxyd*: $NH_4OSO_2C_6H_4CH_3$. Rhombisch; a : b : c = 0,8922 : 1 : 1,4505. Tafeln nach 001.

19. *p-Toluolsulfonsaures Silberoxyd*: $AgOSO_2C_6H_4CH_3$. Monoklin; a : b : c = 1,4329 : 1 : 2,5286; ac = 87° 14,5′. Tafeln nach 001.

20. *p-Toluolsulfonsaure Magnesia*: $Mg[OSO_2C_6H_4CH_3]_2 + 6$ aq. Monoklin; a : b : c = 4,035 : 1 : 1,1055; ac = 88° 27,5′. Tafeln nach 100.

21. *p-Toluolsulfonsaures Manganoxydul*: $Mn[OSO_2C_6H_4CH_3]_2 + 6$ aq. Monoklin; a : b : c = 4,0780 : 1 : 1,1131; ac = 88° 18,5′.

22. *p-Toluolsulfonsaures Zinkoxyd*: $Zn[OSO_2C_6H_4CH_3]_2 + 6$ aq. Monoklin; a : b : c = 4,0200 : 1 : 1,1081; ac = 88° 26′.

23. *p-Toluolsulfonsaures Kadmiumoxyd*: $Cd[OSO_2C_6H_4CH_3]_2 + 6$ aq. Monoklin; a : b : c = 3,9608, 1 : 2,2650; ac = 79° 49,5′. Prismen nach der b-Axe oder Tafeln nach 100.

24. *p-Toluolsulfonsaures Kupferoxyd*: $Cu[OSO_2C_6H_4CH_3]_2 + 6$ aq. Monoklin; a:b:c = 0,9324:1:0,5724; ac = 69° 14,5′. Mit den vorhergehenden Salzen nicht isomorph; Tafeln nach 010 oder 100.

25. *p-Toluolsulfonsaures Mg-Cd-Oxyd*: ($^6/_7$ Mg, $^1/_7$ Cd) $[OSO_2C_6H_4CH_3]_2 + 6$ aq. Aus Lagg. von Magnesium- u. Kadmiumsalz in gleichen Molekülverhältnissen bilden sich zuerst mit denen des Magnesiumsalzes identische Krystalle obiger Zus., nach der vierten Krystallisation solche, welche mit dem Kadmiumsalz übereinstimmen.

26. *m-Toluolsulfonamid*: $NH_2SO_2C_6H_4CH_3$. Monoklin; a:b:c = 1,0453:1:0,5165; ac = 88° 27,5′. Dick tafelförmig nach 100 oder prismatisch nach der c-Axe.

27. *m-Toluolsulfonsaures Natron*: $NaOSO_2C_6H_4CH_3 + 1$ aq. Rhombisch; a:b:c = 0,501:1:2,877. Wegen Krümmung der Flächen sind die Messungen unsicher.

28. *m-Toluolsulfonsaures Silberoxyd*: $AgOSO_2C_6H_4CH_3$. Monoklin; a:b:c = 1,4138:1:2,5403; ac = 79° 32′. Nach der b-Axe prismatisch, daneben fanden sich auch einige, aber für Messungen zu schlecht entwickelte trikline Krystalle.

29. *m-Toluolsulfonsaure Magnesia*: $Mg[OSO_2C_6H_4CH_3]_2 + 8$ aq. Monoklin; a:b:c = 2,4804:1:1,9706; ac = 69° 17′. Prismatisch nach 001. — Während sich dieses Salz bei gewöhnlicher Temperatur bildete, wurde auf dem W.-Bade das folgende erhalten.

30. *m-Toluolsulfonsaure Magnesia*: $Mg[OSO_2C_6H_4CH_3]_2 + 6$ aq. Monoklin, mit den entsprechenden Zink- und Kadmiumsalzen isomorph; a:b:c = 3,546:1:1,123 (annähernd).

31. *m-Toluolsulfonsaures Kadmiumoxyd*: $Cd[OSO_2C_6H_4CH_3]_2 + 6$ aq. Monoklin; a:b:c = 3,6432:1:1,1466; ac = 85° 13,5′. Meist prismatisch, mitunter tafelförmig nach 100°.

32. *m-Toluolsulfonsaures Zinkoxyd*: $Zn[OSO_2C_6H_4CH_3]_2 + 6$ aq. Monoklin; a:b:c = 3,6633:1:1,1445; ac = 84° 57,5′. Prismatisch nach der c-Axe.

33. *o-Toluolsulfonamid*: $NH_2SO_2C_6H_4CH_3$. Quadratisch: Pyramidal-hemiëdrisch; a:c = 1:0,3444. Die aus warmem W. krystallisiert erhaltenen Krystalle sind prismatisch, diejenigen aus A. pyramidal.

34. *o-Toluolsulfonsaures Kali*: $KOSO_2C_6H_4CH_3 + 1$ aq. Rhombisch; a:b:c = 0,938:1:1,643. Tafeln nach 001.

35. *o-Toluolsulfonsaures Natron*: $NaOSO_2C_6H_4CH_3 + 1$ aq. Dimorph, die eine Modifikation rhombisch mit a:b:c = 0,8992:1:1,5765 von tafelförmigem Habitus, wie das Kalisalz, mit welchem diese Modifikation isomorph ist; die andere monoklin mit a:b:c = 1,8870:1:2,9587; ac = 81° 58′, dünne Tafeln nach 001. Die erste Modifikation bildet sich allein bei über 25°, bei gewöhnlicher Zimmertemperatur ein Gemenge beider, unter 12° nur die zweite.

36. *o-Toluolsulfonsaures Ammoniumoxyd*: $NH_4OSO_2C_6H_4CH_3$. Monoklin; a:b:c = 1,7058:1:?; ac = 81° 13′; bikonvexe Tafeln.

37. *o-Toluolsulfonsaures Bleioxyd*: $Pb[OSO_2C_6H_4CH_3]_2 + 3$ aq. Rhombisch; a:b:c = 0,9309:1:1,1325. Dicke Tafeln nach 001.

38. *o-Toluolsulfonsaures Magnesiumoxyd*: $Mg[OSO_2C_6H_4CH_3]_2 + 7$ aq. Monoklin; a:b:c = 1,3786:1:0,4822; ac = 82° 28′. Prismatisch nach der b-Axe.

39. *o-Toluolsulfonsaures Zinkoxyd*: $Zn[OSO_2C_6H_4CH_3]_2 + 8$ aq. Monoklin; a:b:c = 0,7263:1:0,9149; ac = 72° 11′. Tafeln nach 001. Diese Krystalle bilden sich bei 0—30°; bei 50° entstehen nicht näher meßbare, welche eine große Ähnlichkeit mit denen des Cd-Salzes + 2 aq. besitzen.

40. *o-Toluolsulfonsaures Kadmiumoxyd*: $Cd[OSO_2C_6H_4CH_3]_2 + 8$ aq. Monoklin; a:b:c = 0,718:1:0,929; ac = 72° 37′. Mit dem Zinksalz isomorphe Tafeln.

41. *o-Toluolsulfonsaures Kadmiumoxyd*: $Cd[OSO_2C_6H_4CH_3]_2 + 2$ aq. Monoklin; a:b:c = 1,261:1:2,514; ac = 88° 33,5′. Tafeln nach 001 und nach der a-Axe gewöhnlich verlängert.

42. *p-Toluidin-o-sulfonsäure*: $H_3HOSO_3C_6CH_3NH_2$. Monoklin; a:b:c = 1,2455: 1:?; ac = 82° 15′. Die durch Prisma und Basis rhomboëderartigen Krystalle haben konkav gebogene Flächen.

43. *p-Toluolthiosulfonsaures Natron*: $NaSSO_2C_6H_4CH_3 + 2$ aq. Monoklin; a:b:c = 0,8869:1:2,774; ac = 76° 8′. Tafeln nach 001. — Übersichtliche Zusammenstellungen über die aus diesem Detail sich ergebenden morphologischen Bezüge beschliefsen die Arbeit. (ZKr. 15. 234—58. 1/3. 89. Alnarp b. Lund.) Nies.

**A. Fock**, *Krystallochemische Untersuchungen.* (IV. Reihe. Mit 21 Holzschnitten.) Zum Teil sind die Resultate der betr. krystallographischen Unterss. schon in den Arbeiten der die Körper darstellenden Chemiker erwähnt. Es sind in das Folgende die vom Vf. gegebenen Daten nur dann aufgenommen, wenn sie das betr. Referat im C. ergänzen oder berichtigen.

1. *o-Cyanbenxylchlorid*: $C_6H_4.CN.CH_2Cl$. (**87**. 1026.)

2. *o-Cyanbenxotrichlorid*: $C_6H_4.CN.CCl_3$. (**88**. 98.)

3. *α-Methylhomo-o-phtalonitril*: $C_6H_4<\begin{matrix}CH(CH_3).CN\\CN\end{matrix}$. (**87**. 1315.) Triklin; a:b:c = 0,9449:1:1,0809. Meist kurzprismatisch nach der c-Axe.

4. *Vinylaminpikrat*: $[CH_2:CH.NH_2]C_6H_3N_3O_7$. (**88**. 737) ac nicht, wie dort angegeben, = 80° 2′, sondern = 89° 2′.

5. *Bromäthylaminpikrat*: $\beta C_2H_4Br.NH_2$, $C_6H_3N_3O_7 + {}^1/_2H_2O$. (**88**. 737).

6. *γ-Brompropylaminpikrat*: $C_3H_6Br.NH_2$, $C_6H_3N_3O_7 + {}^1/_2H_2O$. (**88**. 1331). Triklin; a:b:c = 0,8213:1:0,5219; bc = 92° 37′; ac = 109° 10′; ab = 105° 10′. Tafelförmig nach 010.

7. *Amidoäthylschwefelsäure*: $\begin{matrix}CH_2-O-SO_2\\CH_2-NH_2-O\end{matrix}$. (**88**. 1173). Monoklin; a:b:c = 1,2327:1:1,6311; ac = 86° 39′. Tafelförmig nach 001.

8. *γ-Oxypropylamingoldchlorid*: $(OH.CH_2.CH_2.NH_2)H.AuCl_4$. (**88**. 1331) Rhombisch; a:b:c = 0,4852:1:?. Nach 001 tafelförmig.

9. *β-Oxytrimethylendiaminplatinchlorid*: $CH_2.NH_2.CH(OH)CH_2NH_2.PtCl_4$. (**88**. 1335).

10. *Anthrachinondichlorid*: $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CCl_2\end{matrix}>C_6H_4$. (**88**. 716) Monoklin; 0,7973: 1:0,6262; ac = 72° 48′. Prismatisch nach der c-Axe.

11. *Anthrachinondibromid*: $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CBr_2\end{matrix}>C_6H_4$. (**87**. 1293) Monoklin; a:b:c = 1,5009:1:1,4708; ac = 70° 43′. Prismatisch durch 111 und 001, oft stark verzerrt durch einseitige Ausbildung von Pyramidenflächen.

12. *Diäthylanthron*: $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\C(C_2H_5)_2\end{matrix}>C_6H_4$. (**88**. 716) Rhombisch; a:b:c = 0,8359:1:0,9856. Teils quadratischen Pyramiden ähnliche, teils prismatische Krystalle.

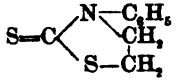
13. *n-Phenyl-α-keto-γ-oxy-β-α₁-dimethyl-β-anilido-β₁-tetrahydropyridincarbonsäurelacton*: $C_{20}H_{18}N_2O_3$. (**88**. 788). Monoklin; a:b:c = 0,5109:1:0,8069; ac = 89° 22′. Tafelförmig nach 010.

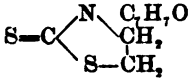
14. *p-Dichlordihydroterephtalsäuremethyläther*: $C_6H_4Cl_2(COOCH_3)_2$. (**88**. 735 und 1029).

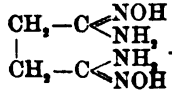
15. *Phenyldithiocarbonaminsäureäthylenäther* (I). (**88**. 1179). Rhombisch, hemimorph; a:b:c = 0,8776:1:0,6517. Tetraedrischer Typus.

16. *Anisyldithiocarbaminsäureäthylenäther* (II). (**88**. 1179).

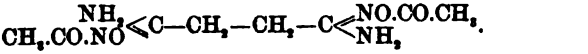
17. *Succinenylamidoxim* (III). (**88**. 632). Monoklin; a:b:c = 1,2744:1:0,9269; ac = 79° 50′. Kurzprismatisch oder tafelförmig nach 100.

I 

II 

III 

18. *Acetylsuccinenylamidoxim*:



(**88**. 623). Monoklin; a : b : c = 1,2998 : 1 : 0,9105. Unvollkommen ausgebildete Krystalle, tafelförmig nach der Fläche $\bar{1}01$, seltener nach 101. (ZKr. **15**. 259—74. 1/3. 89. Berlin.) NIES.

**E. Scacchi**, *Über die Krystallform des Neochrysoliths.* (Mit 3 Holzschnitten.) Die aus der Vesuvlava von 1631 stammenden sehr kleinen Krystalle sind nach zweierlei Typen entwickelt, einmal in dünnen rechteckigen oder quadratischen Tafeln mit vorwaltendem 010, sodann in dickeren sechsseitigen Tafeln mit vorherrschendem 100. Die von DESCLOIZEAUX für Olivin angegebenen Winkel liegen innerhalb der von dem Vf. durch Messung erhaltenen Grenzwerte, so daſs der Neochrysolith dem Fayalit nahe stehen dürfte. (ZKr. **15**. 293—94. 1/3. 89. Neapel.) NIES.

**G. Ciamician**, *Über die Derivate des Diallyls.* Gegenüber einer Bemerkung GEORG WAGNER's (B. **22**. 3056), daſs Vf. dessen Beobachtung, daſs das Diallyl ein Gemenge zweier Isomeren sei, in seiner Arbeit (**89**. II. 489 und 909) nicht zitiert habe, führt der Vf. aus, daſs er dies deshalb nicht gethan habe, weil er in WAGNER's Verss. noch keinen endgiltigen Beweis jener Thatsache erblickte. (B. **22**. 3326). BODLÄNDER.

**Charles F. Mabery** u. **Albert W. Smith**, *Die Schwefelverbindungen im rohen Petroleum und in Petroleumrückständen.* Vff. entzogen die Schwefelverbb., welche hauptsächlich in den Fraktionen mit höherem K. vorhanden waren, den letzteren mittels konz. Schwefelsäure. Das nach Neutralisation mit Bleicarbonat oder Calciumhydroxyd erhaltene unbeständige Salz wurde durch Destillation mit Dampf zers., wobei die Schwefelverbb. ohne Zers. als hellgelbes Öl ($D^{16}_5$. 0,9245; 14,97% S) überdestillierten. Dieses Öl, der fraktionierten Destillation unter vermindertem Drucke unterworfen, lieferte folgende Fraktionen mit folgendem Schwefelgehalte:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Schwefel: | keine | 18,23% | 15,52% | 16,44% | 14,21% |
| Fraktion: | —90° | 100—105° | 135—140° | 150—155° | 185—190°. |

Thiophenverbb. und Merkaptane waren nicht vorhanden, dagegen stets Sulfide. Unter Atmosphärendruck destilliert, entwickelte sich bei höheren Tempp. reichlich Schwefelwasserstoff. Mit Bromdampf, resp. flüssigem Brom, selbst Bromwasser lieferten alle Fraktionen in heftiger Rk. schwere Öle. Mit alkoholischem Quecksilberchlorid entstanden bei allen Fraktionen zwischen 100 und 150° krystallinische Additionsprodd., bei den höher siedenden ölige Prodd. Bei den einzelnen Fraktionen gewonnene *Bromadditions-*, resp. *Quecksilberchloridadditionsprodukte*: 1. Fraktion 80—90°: $C_{17}H_{14}Br_2$, der Kohlenwasserstoff wahrscheinlich identisch mit dem *Heptylen* von PELLETIER und WALTHER (BERZELIUS, Jahresb. **21**. 470). Diese Fraktion enthielt keinen Schwefel. 2. Fraktion 100—120°: $(CH_3)_2SHgCl_2$ und $(CH_3)_2SHgCl_2 + H_2O$, letztere Verb. durch Umkrystallisieren aus W. erhalten. Diese Fraktion bestand sonach aus *Methylsulfid*. 3. Fraktion 130—140°: $(C_2H_5)_2S.HgCl_2$ (Zersetzungspunkt 140°); folglich *Äthylsulfid* vorhanden. 4. Fraktion 150—160°: das Quecksilberadditionsprod. ergab 53,23% Quecksilber, während sich für die Propylverb. $(C_3H_7)_2SHgCl_2$ = 51,41% berechnet, so daſs wahrscheinlich eine Mischung von Äthylsulfid und Propylsulfid vorlag. 5. Fraktion 98—101° bei 100 mm Druck: Erwies sich als Mischung von Propylsulfid und Butylsulfid. Zu bemerken ist noch, daſs die schwefelhaltigen aus den am meisten flüchtigen Destillaten des Ohiopetroleums er-

haltenen Öle übelrochen. Die Unters. wird fortgesetzt. (B. **22**. 3303—5. 13/1. [13/11.] 89. Cleveland, Ohio, U.-St. A. Case School of Applied Science.) WACHTER.

**S. Gabriel**, *Über γ-Amidobuttersäure.* Das Brompropylphtalimid, welches nach folgender Gleichung aus Trimethylenbromid und Phtalimidkalium:

$$C_6H_4O_2NK + Br(CH_2)_3Br = KBr + C_6H_4O_2:N(CH_2)_3Br,$$

dargestellt wird, erwies sich als unfähig, Brom gegen Cyan auszutauschen, und die Phtalylverb. des Nitrils der bis jetzt unbekannten γ-Amidobuttersäure zu liefern. Nimmt man dagegen den Ersatz der beiden Halogenatome in umgekehrter Reihenfolge vor, so daſs zunächst Cyan und dann der Phtalimidrest eingeführt wird, so gelingt die Darst. des fraglichen Körpers.

Die Reaktionsgleichungen sind folgende:

$$\text{I. } Br(CH_2)_3Br + KCN = KBr + Br(CH_2)_3CN,$$

$$\text{II. } Br(CH_2)_3CN + C_6H_4O_2NK = KBr + C_6H_4O_2:N(CH_2)_3CN.$$

Das nach der ersten Gleichung erhaltene *γ-Brombutyronitril*, $Br(CH_2)_3CN$ (K. ca. 205°, schweres Öl), lieferte beim Erhitzen mit Phtalimidkalium (Gleichung II) das erwartete *γ-Cyanpropylphtalimid*, $C_6H_4O_2:N(CH_2)_3CN$, (F. 80,5—81,5°, wasserklare, rhombische Krystalle), das seinerseits durch Salzsäure (27%ig) nach folgender Weise zerlegt wurde:

$$C_6H_4O_2:N(CH_2)_3CN + 4H_2O = C_6H_4(CO_2H)_2 + NH_3 + NH_2(CH_2)_3CO_2H.$$

Die so erhaltene *γ-Amidobuttersäure*, $NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$, (F. 183—184° unter Aufschäumen und Wasserverlust, ll. in W.), krystallisiert in schneeweiſsen Blättchen u. geht beim Erhitzen über den F. unter Wasserabspaltung in *Pyrrolidon*: $\begin{matrix}CH_2—CH_2\\CH_2—CO\end{matrix}>NH$, (K. 245°, F. 25—28°, farblose, faserige Krystallmasse), über. Das feste Pyrrolidon zerflieſst an feuchter Luft, erstarrt dann zu rhombischen oder sechsseitigen Tafeln zu dem *Hydrat* $C_4H_7NO + H_2O$ (F. 35°). Eine weitere Unters. soll feststellen, ob die γ-Amidobuttersäure mit SCHOTTEN's Piperidinsäure (B. **16**. 643) identisch ist. (B. **22**. 3335—39. 13/1. Berlin. I. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

**Charles F. Mabery** und **Albert H. Krause**, *Über die Einw. von aromatischen Aminen auf Brompropiolsäure u. die substituierten Acrylsäuren.* Bei Einw. aromatischer Amine auf Brompropiolsäure und substituierte Acrylsäuren entstehen verschiedene Kondensationsprodukte. Brompropiolsäure reagiert in alkal. Lsg. mit Anilin unter Bildung eines in HCl unl. und eines darin l. Prod. Ersteres hat die Zus. $C_{15}H_{14}N_2O_2$ und schm. bei 220°. Die l. Substanz hat F. 131—132° und die Zus. $C_{14}H_{14}N_2$; ihr Chlorhydrat, $C_{14}H_{15}N_2Cl$, schm. bei 214—215°. Der Körper scheint mit dem von HOFMANN dargestellten *Äthenyldiphenylamidin* identisch zu sein. Mit *p*-Toluidin gab Brompropiolsäure ebenfalls eine in HCl unl. und eine darin l. Substanz. Diese, $C_{16}H_{18}N_2$, hat F. 119—120° (ihr Chlorhydrat 198—200°) und scheint mit HOFMANN's *Äthenylditolylamidin* überein zu stimmen. Sie ist in W. unl. und geht beim Erhitzen mit W. in einen darin l., bei 145—146° schm. Körper über. Die in HCl unl. bei Einw. von *p*-Toluidin auf Brompropiolsäure entstehende Verb. $C_{16}H_{17}N_2O_2$ schm. bei 241—242°. Mit o-Toluidin giebt Brompropiolsäure den Körper $C_{17}H_{19}N_2O_2$, unl. in W. und Säuren, wl. in k., leichter in h. A., F. 184—185°.

*α-β*-Dibromacrylsäure tritt mit Anilin zu der Verb. $C_{15}H_{13}N_2Br.$, F. 145°, zusammen, unl. in W., wl. in Säuren. Mit *p*-Toluidin entsteht der Körper $C_{17}H_{19}N_2Br$, F. 165—166°, fast unl. in W. und Säuren, l. in Natronlauge. Daneben bildet sich ein in Natronlauge unl. Prod. der Zus. $C_{17}H_{17}N_2BrO$, welches bei 164° schm. o-Toluidin und Dibromacrylsäure treten zu der Verb. $C_{17}H_{18}N_2Br$ zusammen, F. 115°, die mit Säuren leicht Salze bildet. (B. **22**. 3305—10; Cleveland, Ohio 25/11. 89.)

BODLÄNDER.

**E. Klimenko**, *Zur Frage über die Äthylenmilchsäure aus Fleischextrakten.* Vf. stellt namentlich mit bezug auf eine Mitteilung von SIEGFRIED (**89**. II. 1015) fest,

daſs er aus Fleischmilchsäure ein amorphes, in A. ll. Zinksalz erhalten habe, daſs nach seinen Eigenschaften dem Salze von WISLICENUS gleich war. Indes zeigte die Analyse, daſs dieses Salz kein äthylenmilchsaures Zink war. Nachdem nun Vf. aus Fleischextrakten ganz reine Fleischmilchsäure erhalten hatte, zeigte sich, daſs das aus dieser Säure bereitete Zinksalz nach seinen Eigenschaften und Analysen nichts anderes als das Zinksalz der Paramilchsäure war. (B. **22**. 3182. 13/1.) SACHSSE.

**C. A. Bischoff**, *Über substituierte Bernsteinsäuren.* Die soeben (**90**. I. 16) erschienene Notiz von AUWERS und MEYER veranlaſst Vf. zu der Mitteilung, daſs er bei Verss. mit dem $\alpha$-Bromisobuttersäureester zu derselben Überzeugung schon länger gekommen ist, welche die Genannten ausgesprochen haben, daſs nämlich der $\alpha$-Bromisobuttersäureester auch Derivate liefert, welche man von dem $\beta$-Bromester ableiten muſs. In Gemeinschaft mit anderen hat Vf. die aus Malonsäureester erhaltenen Isobutenyl-Methylisobutenyl-Äthylisobutenyl und Benzylisobutenyl-Tricarbonsäureester der Verseifung unterworfen und hierbei stets das Auftreten von zwei Säuren konstatiert. Die eine Modifikation dürfte die betreffende Bernsteinsäure, die andere die entsprechende substituierte Glutarsäure sein. Man hat es dann also mit strukturisomeren und nicht mit geometrisch isomeren Substanzen zu thun. Zur Vervollständigung hat Vf. die folgenden Ester teils neu, teils wiederholt dargestellt und aufs neue verseift, um auch hier die den Nebenrkk. entsprechenden Säuren aufzufinden, nämlich die Tricarbonsäureester von:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Äthenyl | K. 278° | 760 | mm | Methylbutenyl | K. 283° | 756,8 | mm |
| Propenyl | „ 269 | 771 | „ | Äthylbutenyl | „ 288 | 756,9 | „ |
| Butenyl | „ 279 | 761 | „ | Methylisobutenyl | „ 277 | 765 | „ |
| Isobutenyl | „ 276 | 758 | „ | Äthylisobutenyl | „ 296 | 756,7 | „ |
| Isohexenyl | „ 285 | 779 | „ | Benzyläthenyl | „ 255 | 75 | „ |
| Methyläthenyl | „ 268,5 | 767 | „ | Benzylpropenyl | „ 219 | 30 | „ |
| Äthyläthenyl | „ 284 | 755 | „ | Benzylbutenyl | „ 248 | 45 | „ |
| Methylpropenyl | „ 278 | 772,5 | „ | Benzylisobutenyl | „ 233 | 23 | „ |
| Äthylpropenyl | „ 285 | 772 | „ | | | | |

Unterdessen hat Vf. auch die von der VAN'T HOFF'schen Theorie geforderten zwei Äthylmethyl- und Benzyläthylbernsteinsäuren gewonnen und Verss. in Angriff genommen, Derivate mit drei asymmetrischen C-Atomen darzustellen. Das Weitere behält sich Vf. vor. (B. **22**. 3179—80. 13/1. [30/11. 89.] Riga.) SACHSSE.

**William Orren Emery**, *Zur Konstitution des Succinylchlorids.* Succinylchlorid (aus Anhydrid u. Phosphorpentachlorid dargestellt), mit trockenem Natriummethylat in äth. Lsg. in Rk. gebracht, liefert denselben Bernsteinsäuredimethylester (F. 19°, K. 80° bei 10—11 mm, $D_4^{20}$. 1,2087, bezw. 1,12067), als bernsteinsaures Silber und Methyljodid bei 100°, so daſs also dem Ester folgende Formel zukommt: $C_2H_4<^{CO_2CH_3}_{CO_2CH_3}$. Nach der Arbeit von ANGER (BPar. **49**. [1.] 323. 345) hätte man neben diesem Körper den isomeren Ester: $C_2H_4<^{C(OCH_3)_2}_{CO}>O$, erwarten können, da ANGER es wahrscheinlich gemacht hatte, daſs das Succinylchlorid ein Gemisch von den zwei Verbb.: $C_2H_4<^{COCl}_{COCl}$ und $C_2H_4<^{CCl_2}_{CO}>O$, ist. Ausgeschlossen bleibt aber noch nicht, daſs bei obiger Rk. nicht doch zunächst ein Gemisch beider Ester entsteht, und daſs im Moment der Entstehung der eine Ester in die stabilere Modifikation übergeht. (B. **22**. 3184—86. 13/1. [9/12. 89.] Bonn. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

**L. Claisen u. L. Meyerowitz**, *Über einige Ketoaldehyde.* Wie CLAISEN früher gezeigt hat, werden Ketoaldehyde der Formel $R.CO.CH_2.COH$ leicht bei Einw. von Ameisensäureäther auf Methylketone $R.CO.CH_3$ in Ggw. von Natriumäthylat erhalten (**87**. 635; **88**. 744; **89**. I. 473). Von diesen Ketoaldehyden sind aber nur Derivate

beständig, die freien Aldehyde unterliegen der Kondensation, wobei aus Acetessigaldehyd Triacetylbenzol entsteht. Diese Kondensation wäre bei Ketoaldehyden der Formel R.CO.CH(R).COH unmöglich; und solche Körper müssen entstehen, wenn man Ameisensäureäther auf Ketone $R.CO.CH_2R$ einwirken läfst. In der That giebt bei der entsprechenden Rk. Diäthylketon *Formyldiäthylketon*, $C_2H_5.CO.CH(CH_3).COH$, bei 40° schm. Krystalle von dicktafeligem Habitus, zl. in W., ll. in organischen Lösungsmitteln. Kleine Mengen destillieren bei gewöhnlichem Drucke unzers. bei 164—166°. Mit $NH_3$ entsteht das Salz $C_6H_9O_2NH_4$, die Kupferverb., $C_{12}H_{18}O_4Cu$, hat F. 167—168°, mit Phenylhydrazin entsteht das bei 282—289° sd. *Methyläthylpyrazol*, $C_{12}H_{14}N_2$, von $D.^{15}$ 1,0476.

*Formyläthylphenylketon*, $C_6H_5.CO.CH(CH_3).COH$, entsteht aus Phenyläthylketon bei Einw. von Natriumäthylat und Ameisensäureäther. Der Körper hat F. 118—119°, ist in h. W. zl., in Lsg. von Alkalien und Alkalicarbonaten ll., ebenfalls ll. in A., Bzl., Methylalkohol u. Essigäther, wl. in Ä. und $CS_2$, swl. in PAe. Mit Anilin entsteht die farblose, bei 132° schm. Verb. $C_6H_5.CO.CH(CH_3).CH:N.C_6H_5$.

Aus Phenylpropylketon wird *Formylpropylphenylketon*, $C_6H_5.CO.CH(C_3H_5).COH$, erhalten; F. 86—87°, zeigt gegen Lösungsmittel das nämliche Verhalten wie Formyläthylphenylketon. Das Anilid $(C_{11}H_{12}O):N.C_6H_5$ hat F. 120°. Aufserdem wurde noch *Formyldesoxybenzoin*, $C_6H_5.CO.CH(C_6H_5).COH$, F. 110°, dargestellt.

Ketone mit sekundären Radikalen reagieren mit Ameisensäureäther nicht; wenigstens wurde reines Phenylisopropylketon nicht verändert.

Bishop hat gefunden, dafs dem Kampheraldehyd nicht die ihm früher (**89**. I. 473) zugeschriebene Formel $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH.COH\\|\\CO\end{matrix}$ oder $C_8H_{14}<\begin{matrix}C.COH\\\|\\C(OH)\end{matrix}$, sondern die Formel $C_8H_{14}<\begin{matrix}C:C<H\\|\\C\end{matrix}OH$ zukommt, und Vff. glauben, dafs auch die Formeln der oben beschriebenen Ketoaldehyde $R.CO.C(R):C<\begin{matrix}H\\OH\end{matrix}$ zu schreiben seien. Es würde sich dann die Ameisensäure ähnlich verhalten wie die salpetrige Säure, welche als einwertige Nitrosogruppe NO oder als zweiwertige Oximidogruppe N(OH) in andere Verbb. eintreten kann (B. **22**. 3273—81. München 18/12. 89.) Bodländer.

**K. Bieler** und **B. Tollens**, *Über das Fucusol*. Die Mitteilung Maquenne's über Fucusol (**89**. II. 867) veranlafste Vff. zu dem Hinweis auf ein Referat (ChZ. 1889. **13**. 956), wonach sie der Göttinger chem. Gesellschaft bereits am 16. Juli 1889 mitteilten, dafs Fucusol Kleienfurfurol mit etwas Methylfurfurol sei. Ausführlichen Bericht vorbehaltend, sprechen Vff. noch die Hoffnung aus, als Muttersubstanz des Furfurol im Fucusol die Pentaglykosen — Arabinose, Xylose — zu ermitteln, welche in Gummi arabicum, Bierträbern, Holzgummi etc. Veranlassung zur Bildung von Furfurol geben. (Vgl. Wheeler u. Tollens, **89**. II. 789.) (B. **22**. 3062 bis 364. 9/12. [19/11.] 89.) Göttingen. Wagner.

**G. Ciamician** und **C. U. Zanetti**, *Über die Einwirkung von Hydroxylamin auf die Pyrrole*. Wie Vff. früher mitteilten (**89**. II. 494 u. 564), erhielten sie durch Behandlung von Pyrrol mit Hydroxylamin einen Körper, den sie für Succindialdoxim ansprachen. Dafs diese Annahme begründet war, geht auf indirektem Wege daraus hervor, dafs bei analoger Behandlung von $\alpha\alpha'$-Dimethylpyrrol mit Hydroxylamin *Acetonylacetoxim* entsteht, identisch mit dem von Paal (B. **18**. 59) aus Acetonylaceton dargestellten Dioxim. Die Rk. erfolgt nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}CH=C<CH_3\\|\\CH=C<CH_3\end{matrix}NH + \begin{matrix}NH_2OH\\NH_2OH\end{matrix} = NH_3 + \begin{matrix}CH-C(NOH)-CH_3\\|\\CH-C(NOH)-CH_3\end{matrix},$$

F. (korr.) 136,5°. Durch Reduktion des Dioxims mit Natrium in alkoh. Lsg. erhielten die Vff. das von Paal durch Reduktion des Diphenylhydrazons des Acetonyl-

acetons dargestellte *Diamidohexan* und dessen Chlorhydrat $C_6H_{16}N_2(HCl)_2$. Durch Reduktion des aus unsymmetrischem $\alpha\beta'$-Dimethylpyrrol erhaltenen Dioxims mit Natrium und A. entstand eine Base, die die Zus. eines Diamidohexans zu besitzen scheint. (B. **22**. 3176—79. Padua 27/11. 89.) BODLÄNDER.

**Guido Pellizzari**, *Verbindungen des Alloxans mit den Pyrazolbasen.* (A. **255**. 230. — C. **89**. I. 16.) ARENDT.

**Emil Fischer** u. **Josef Hirschberger**, *Über Mannose IV* (vgl. **89**. I. 419. 784). Wie Vff. früher gezeigt haben, besitzt die Mannose dieselbe Konstitution wie die Dextrose. Dem entspricht auch ihr Verhalten gegen Br, wobei Mannonsäure entsteht, und gegen Acetylchlorid. Auf die Identität der Mannose mit der Seminose von REISS (**89**. I. 541; **90**. I. 165) haben die Vff. schon früher hingewiesen. Durch diese Bereitungsweise wird die Mannose ein leicht zugängliches Derivat, u. Vff. verdanken daher der Arbeit von REISS eine wesentliche Erleichterung bei ihren Verss. Um das in der Steinnufs vorhandene Seminin in Zucker zu verwandeln, wurden Steinnufsabfälle mit verdünnter HCl gekocht. Die braungefärbte Lsg. kann nach Behandlung mit Tierkohle direkt zur Darstellung des Hydrazons benutzt werden. Die aus dem Hydrazon regenerierte Mannose zeigte ein Drehungsvermögen $\alpha_D = +14{,}36°$, während früher $+12{,}96$ gefunden wurde. Da es sich um nicht krystallisierende Präparate handelt, kann die kleine Differenz kaum in Betracht kommen. *Mononsäure* entsteht aus dem Zucker durch Oxydation mit Bromwasser und läfst sich nach der von FISCHER und PASSMORE (**89**. II. 1045) beschriebenen Methode zur Isolierung der Oxysäuren vermittels des Hydrazids in ein schön krystallisierendes Lakton verwandeln. Das Verfahren gestattet auch, die Mannonsäure direkt aus Steinnufs ohne Isolierung der Mannose auf bequeme u. billige Weise darzustellen. Das Mannonsäurelakton bildet farblose, glänzende Nadeln von der Formel $C_6H_{10}O_6$ und schm., wie die meisten Laktone dieser Gruppe nicht ganz konstant, zwischen 149—153° ohne Gasentwickelung. Es l. sich sehr leicht in W., ziemlich schwer in h. A., woraus es beim Erkalten sofort krystallisiert. Das Lakton ist rechtsdrehend, $\alpha_D = +53{,}81°$, seine wss. Lsg. reagiert neutral, l. aber beim Kochen Carbonate rasch unter Bildung von mannonsauren Salzen. Das Ca-Salz, $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 2H_2O$, krystallisiert und ist in W. l., auch das Sr-Salz l. sich in W. und krystallisiert. Seine Formel ist $(C_6H_{11}O_7)Sr + 3H_2O$. Beide Salze verlieren bei 108° noch nicht an Gewicht u. zers. sich bei wenig höherer Temperatur bereits tiefer. Das Ba-Salz wurde nicht krystallisiert erhalten u. ist bei 108° getrocknet $(C_6H_{11}O_7)Ba$. Die Mannonsäure ist bestimmt verschieden von der Mannitsäure von GORUP-BESANEZ, letztere reduziert FEHLING'sche Lsg., eine Eigenschaft, welche der Mannonsäure u. den übrigen bisher bekannten einbasischen Säuren der Zuckergruppe gänzlich fehlt, ferner enthalten die mannitsauren Salze zwei Äq. Metall. Wird das Mannonsäurelakton in ähnlicher Weise mit Salpetersäure oxydiert, wie KILIANI die Arabinosecarbonsäure in Metazuckersäure überführte, so entsteht eine zweibasische Säure, welche von der Zuckersäure u. Metazuckersäure verschieden ist und auch mit der Isozuckersäure nicht identisch zu sein scheint.

Vff. haben ferner ihre früheren Angaben bezüglich der Gärungsfähigkeit der Mannose bestätigt gefunden u. die Entstehung von Äthylalkohol nachgewiesen. Man kann direkt aus Steinnufs oder anderen Seminin enthaltenden Materialien A. auf sehr einfache Weise darstellen. Bei dem niedrigen Preise der Steinnufsabfälle und der grofsen Ausbeute an Zucker kann man an eine technische Verwertung denken.

Übergiefst man sorgfältig von W. u. A. befreite Mannose mit der fünffachen Menge Acetylchlorid, so l. sich dieselbe bald auf. Man erhält einen Sirup, der die gröfste Ähnlichkeit mit der Acetochlorhydrose zeigt. Derselbe ist in W. wl. u. zerfällt beim längeren Erwärmen mit W. in Essigsäure, Salzsäure und Mannose. Es ist also auf diesem Wege nicht möglich, die Mannose in den geometrisch isomeren Traubenzucker zu verwandeln. (B. **22**. 3218—24. 13/1. Würzburg, chem. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

**K. Beythien u. B. Tollens**, *Über die Verbindungen der Raffinose mit Basen (Raffinosate).* (A. **255**. 195—214. — C. **89**. II. 970.) ARENDT.

**K. Beythien u. B. Tollens**, *Über das Verhalten der invertierten Raffinose gegen Phenylhydraxin.* (A. **255**. 214—17. — C. **89**. II. 971.) ARENDT.

**K. Beythien u. B. Tollens**, *Beobachtungen über die Schmelzpunkte der Osazone und über Phenylhydrazinarbeiten.* (A. **255**. 217—22. — C. **89**. II. 972.) ARENDT.

**K. Beythien, E. Parcus u. B. Tollens**, *Über die Bildung von Milchsäure aus Raffinose und Rohrzucker mit Basen.* Raffinose entsteht nicht aus Rohrzucker mit Basen. (A. **255**. 222—28. — **89**. II. 972.) ARENDT.

**K. Beythien, E. Parcus u. B. Tollens**, *Über Milchsäure aus Melasse.* (A. **255**. 228—30. — C. **89**. II. 973.) ARENDT.

**S. Gabriel**, *Umlagerung der Allylharnstoffe in isomere Basen.* Aus Rhodankalium und Bromäthylaminbromhydrat entsteht nicht der bromierte Thioharnstoff, $\begin{matrix}CH_2Br\\|\\CH_2.NH.CS.NH_2\end{matrix}$, sondern das isomere Äthylen-$\psi$-thioharnstoffbromhydrat, $\begin{matrix}CH_2-S\\|\\CH_2-NH\end{matrix}>C:NH.HBr$ (**89**. II. 684). Die Annahme, dafs zuerst der bromalkylierte Harnstoff entsteht, wird gestützt durch die Überführung von Allylthioharnstoff und Allylharnstoff in Salze des Pseudoallylharnstoffs durch rauchende HBr u. HCl. Die Umwandlung vollzieht sich leicht bei 100°, beim Allylharnstoff etwas weniger vollständig. Im Anschlusse an die *Nomenklatur* der $\psi$-Thioharnstoffe wird die Stellung der Substituenten im *Taurin* und in der *Taurocarbaminsäure* wie folgt bezeichnet:

$$\begin{matrix}(\beta)\ C.SO_3H\\(\alpha)\ C-N(v).CO.N(n)H_2\end{matrix}\qquad\qquad\begin{matrix}(\beta)\ C-SO_3H\\(\alpha)\ C-NH_2(v).\end{matrix}$$

*Propylen-$\psi$-thioharnstoff*, $C_4H_8N_2S$, Öl, starke Base, $(C_4H_8N_2S)H_2PtCl_6$, rotgelbe Krystalle aus W., Pikrat, F. 198—200°, durch Oxydation der Base entsteht *$\beta$-Methyltaurocarbaminsäure*, $C_4H_{10}N_2SO_4$, quadratische Nädelchen, sll. in h. W., daraus $\beta$-Methyltaurin, $C_3H_9NSO_3$, rhombische Täfelchen.

Da für Propylen-$\psi$-thioharnstoff die Formeln:

$$\begin{matrix}CH_2.CH-S\\|\\CH_2-NH\end{matrix}>C:NH \text{ und } \begin{matrix}CH_2-CH-S\\|\\CH_2-N\end{matrix}>C.NH_2,$$

I II

in Betracht kommen, wurde das Jodmethylat, $C_4H_8N_2S.CH_3J$, Prismen, F. 171—172°, dargestellt und daraus durch KHO *$\beta$-v-Dimethyltaurin*, $C_4N_{11}NSO_3$. Säulen aus 96%igem A., F. 220—223°, u. *$\beta$-n-Dimethyltaurocarbaminsäure*, $C_5H_{12}N_2SO_4$, rhomboedrische Prismen, F. 230—240°, unt. Zers. erhalten. Hierdurch wird Formel I wahrscheinlich. Für die aromatischen Allyl-$\psi$-thioharnstoffe ist nach PRAGER (**90**. I. 35) Formel II wahrscheinlich. *Propylen-$\psi$-harnstoffpikrat*, $C_{10}H_{11}N_5O_9$, Nadeln aus h. W., F. 185—186°. (B. **22**. 2984—91. 25/11. [22/7.] 89. Berlin, I. Univ.-Lab.). WAGNER.

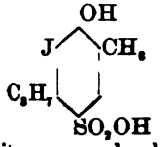
**M. Schöpff**, *Über den Ersatz des Halogenatomes im Benzolkern durch den Anilinrest.* Die Beweglichkeit des Halogens im Benzolkern wird durch Anhäufung von Nitrogruppen erhöht, vorausgesetzt, dafs sie in der o- oder p-Stellung zu dem Halogen stehen (**89**. I. 575). Ersetzt man die Nitrogruppen teilweise durch eine Carboxylgruppe, also durch eine andere negative Gruppe, so läfst sich das Halogen ebenfalls leicht durch den Anilinrest ersetzen, wie sich aus den Verss. des Vf.'s: „Einwirkung von Anilin auf p-Brom-m-nitrobenzoësäure, ($CO_2H:Br:NO_2 = 1:4:3$), und auf o-Brom-m-nitrobenzoësäure, ($CO_2H:Br:NO_2 = 1:2:5$), ergab, indem in beiden Fällen sehr leicht Körper erhalten wurden, welche als nitrierte Diphenylamincarbonsäuren aufgefafst werden können:

$$C_6H_3\begin{cases}Br\\NO_2\\CO_2H\end{cases} + C_6H_5.NH_2 = HBr + C_6H_3\begin{cases}NH.C_6H_5\\NO_2\\CO_2H\end{cases}.$$

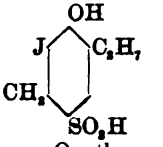
Die hierbei gewonnenen Körper sind: 1. *m-Nitro-p-anilidobenzoësäure* (m-Nitrodiphenylamin-p-carbonsäure). $C_6H_5.NH.C_6H_2(NO_2).CO_2H$, (F. 254°, granatrote Nadeln aus A.), aus Anilin und p-Brom-m-nitrobenzoësäure. Derivate derselben: a. Salze: z. B. *Natronsalz*: $C_6H_5.NH.C_6H_2.(NO_2)CO_2Na$, rote Blättchen oder, mit 1 Mol. $H_2O$, orangefarbene Nadeln. b. *Äthyläther*: $C_6H_5.NH.C_6H_2(NO_2)CO_2.C_2H_5$, (F. 123°, hexagonal, rhomboëdrisch-hemiëdrische, gelbe Krystalle). c. *m-Amido-p-anilidobenzoësäure*, $C_6H_5.NH.C_6H_2(NH_2)CO_2H$, (F. 153°, weiße Nadeln), durch Reduktion aus der Nitroverb. mittels alkoh. Schwefelammonium. Derivate der Amidosäure: *α. Phenylaximidobenzoësäure*: $C_6H_5.N-C_6H_2.CO_2H$ (F. 272°, rosarote Nadeln), aus der Amidosäure mittels salpetriger Säure. *β. Äthyläther*, $C_6H_5.NH.C_6H_2(NH_2)CO_2.C_2H_5$, (F. 76—77°, weiße Blättchen), aus dem oben beschriebenen Äther der Nitrosäure durch Reduktion. 2. *m-Nitro-p-toluidobenzoësäure*, $CH_3.C_6H_4.NH.C_6H_2(NO_2).CO_2H$, (F. 257°, rote Krystallmasse), aus p-Toluidin u. p-Brom-m-nitrobenzoësäure durch Zusammenschmelzen. 3. *m-Nitro-p-oxyanilidobenzoësäure*, $HO.C_6H_4.NH.C_6H_2(NO_2)CO_2H$, (F. 260—261°, braune Nadeln), aus o-Amidophenol und p-Brom-m-nitrobenzoësäure. — Aus der Gewinnung der Körper 2 und 4 ergiebt sich sonach, daß die p-Brom-m-nitrobenzoësäure auch auf die Homologen u. Derivate des Anilins in gleicher Weise wie auf letzteres einwirkt. (B. **22**. 3281—89. 13/1. [9/12. 89.] Berlin. Technolog. Inst. d. Univ.) WACHTER.

**Fr. Kehrmann**, *Über die Isomerie der Monohalogenthymochinone*. Das vom Vf. (**89**. II. 495) aus Jodcarvacrolparasulfosäure von Formel I dargestellte Jodthymochinon, F. 65—66°, ist verschieden von dem aus Jodthymol-*p*-sulfosäure von Formel II erhaltenen Jodthymochinon, F. 61°:

I



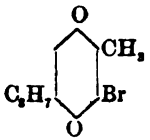
II



Dieses mit der Theorie übereinstimmende Verhalten steht im Widerspruch zu den Angaben von MAZZARA, nach welchen (**89**. II. 495) die aus Bromnitrothymol u. Bromnitrocarvacrol erhaltenen Bromthymochinone, sowie die aus Dinitrothymol und Dinitrocarvacrol erhaltenen Oxythymochinone identisch sein sollen.

Um auch seinerseits das Verhalten der Bromderivate zu prüfen, stellte sich Vf. o(methyl)-Bromthymochinon her durch Oxydation von Dibromthymol mit Chromsäure, durch Oxydation von o-Brom-p-amidothymol mit Eisenchlorid und durch Oxydation von o-Bromthymol-p-sulfosäure mit Chromsäure und erhielt in allen Fällen das nämliche Prod. von Formel III.

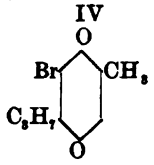
III



Dasselbe, als *α-Bromthymochinon* bezeichnet, hat F. 47—48°, krystallisiert in sechsseitigen, goldgelben Prismen und ist vollkommen isomorph mit dem aus Jodthymol-*p*-sulfosäure erhaltenen Jodthymochinon vom F. 60—61°, mit welchem es in allen Verhältnissen zusammen krystallisiert. Es ist identisch mit dem von MAZZARA durch Oxydation von o-Brom-p-amidothymol dargestellten Bromthymochinon und mit dem von SCHNITER (**87**. 850) durch Anlagerung von HBr an Thymochinon und Oxydation mit Eisenchlorid dargestellten Prod. Das o(methyl)-Bromthymochinon giebt mit Hydroxylamin das bei 148—152° schm. Oxim $C_{10}H_{12}BrNO_2$, welches in hellgelben Nadeln krystallisiert und durch $HNO_2$ zu Dinitrothymol, F. 54—55°, oxydiert wird. Das Oxim geht bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in das bei 84° schm. Acetylderivat über. Durch Auflösen des

Oxims in einer Lsg. von Zinnchlorür in alkohol. HCl wird das Zinndoppelsalz des *o-Brom-p-amidothymols* erhalten.

IV



Ein mit dem obigen Bromthymochinon isomeres, das *m*-(methyl)-Bromthymochinon von Formel IV wurde durch Oxydation der Bromcarvacrol-p-sulfosäure und aus o-Brom-p-amidocarvacrol dargestellt. Es hat F. 54—55°, bildet achtseitige, goldgelbe Tafeln, ist isomorph mit dem *β*-Jodthymochinon vom F. 65—66° u. geht wie dieses bei Behandlung mit Hydroxylamin nur sehr langsam in das Oxim über. Dasselbe schm. bei 148° unter Zers. und krystallisiert wie die *β*-Jodverbindung in hellgelben spitzen Rhomboëdern.

Es ist also die Verschiedenartigkeit der beiden Kernwasserstoffatome des Thymochinons erwiesen. (B. **22**. 3263—70; Coblenz und Freiburg i. Br. 16/12. 89.)

BODLÄNDER.

**H. G. Söderbaum** u. **O. Widman**, *Derivate des o-Amidobenzylalkohols*. Harnstoff- und Thioharnstoffderivate des o-Amidobenzylalkohols gehen beim Kochen mit Salzsäure leicht in Phenmiazine,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.NR\\ NH.CO\end{matrix} \quad \text{oder} \quad C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.NR\\ NH.CS\end{matrix}$$

über (**89**. II. 490). Der leichteren Zugänglichkeit der Thioderivate halber, war eine Methode zur Überführung in sauerstoffhaltige Derivate wünschenswert; die Entschwefelung gelingt durch Erwärmen der alkohol. Lsg. mit HgO. Allgemein werden bekanntlich bei dieser Rk. Carbodiimidderivate gebildet, z. B.:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2OH\\ NH.CS.NH.CH_3\end{matrix} + HgO = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2OH\\ N{=}C{-}N.CH_3\end{matrix} + HgS + H_2O,$$

aus den Thioharnstoffderivaten des o-Amidobenzylalkohols entstehen aber durch Umlagerung der nicht isolierbaren Carbodiimidderivate Miazinderivate, also aus:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2OH\\ N{=}C{-}NCH_3\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.N.CH_3\\ NH.CO\end{matrix}.$$

Die Vff. beschreiben eine Anzahl so erhaltener Phenmiazine u. berichten dann über die Oxydation des Phendihydromiazins durch $CrO_3$ in Eisessig. Hierbei entsteht eine Verb. $C_8H_6N_2O_2$, nämlich *Benzoylenharnstoff* (Phendiacimiazin) nach:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2{-}NH\\ NH{-}CO\end{matrix} + O_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CO{-}NH\\ NH{-}CO\end{matrix} + H_2O.$$

Der o-Amidobenzylalkohol zeigt eine gewisse Analogie mit dem Bromäthylamin. Nach GABRIEL (**89**. II. 684) kommen den Einwirkungsprodd. dieses Amins auf Cyanate und Senföle die Formeln $\begin{matrix}CH_2{-}O\\ CH_2{-}NH{-}C{=}NH\end{matrix}$ und $\begin{matrix}CH_2{-}{-}S\\ CH_2.NH.C{=}NH\end{matrix}$ zu. Daſs die Derivate des o-Amidobenzylalkohols nicht analoge Struktur haben, sondern wirklich Miazine sind, erhellt aus folgendem.

1. Sechsgliederige schwefelhaltige Ringe sind unbeständig u. bilden sich schwer; 2. die Struktur des Benzoylenharnstoffs (siehe oben) würde $C_6H_4<\begin{matrix}CO{-}O\\ NH{-}C{=}NH\end{matrix}$ sein, was den anderen Bildungsweisen widerspricht; 3. o-Amidobenzylalkohol kondensiert sich nicht mit Rhodanwasserstoff.

*Benzophenyldihydroacimiazin* (s. **89**. II. 496), Chloroplatinat $[C_{14}H_{12}N_2O]_2H_2PtCl_6$, wl. Prismen F. unt. Zers. 199°; Chloraurat, $C_{14}H_{12}N_2O.HAuCl_4$, gelbe Nadeln, F. u. Zers. 170—172°; *Phenmethyldihydrothiomiazin*, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2{-}N.CH_3\\ NH.CS\end{matrix}$, Nadeln aus Methyl-A., F. 139°; $(C_9H_{10}N_2S)_2H_2PtCl_6$, quadratische Tafeln, F. unt. Zers. 195°; $C_9H_{10}N_2S.HAuCl_4$, gelbe Nadeln, F. 151—153°; *Phenäthyldihydrothiomiazin*, $C_{10}H_{12}N_2S$, Nadeln, F. 103°, $(C_{10}H_{12}N_2S)_2H_2PtCl_6$, hellgelbes Pulver, F. 208°, $C_{10}H_{12}N_2S.HAuCl_4$,

F. 118°; *Phenmethyldihydroacimiazin*, $C_9H_{10}N_2O$, Nadeln aus Bzl., F. 119—120°, l. in sd. W., sll. in Methyl-A., Chlf., Aceton u. w. Bzl., wl. in Lg.; $(C_9H_{10}N_2O)_2H_2PtCl_6$, rhomboidale Tafeln, F. u. Zers. 202—203°; $C_9H_{10}N_2O.HAuCl_4$, gelbe Prismen, F. u. Zers. 185°; *Phenäthyldihydroacimiazin*, $C_{10}H_{12}N_2O$, Prismen aus sd. W., F. 94—95°, ll. in A., Bzl., Aceton, Ä., wl. in Lg., $(C_{10}H_{12}N_2O)_2H_2PtCl_6$, gelbe Nadeln, F. u. Zers. 205°; $C_{10}H_{12}N_2O.HAuCl_4$, goldgelbe Schuppen, F. 116—118°; *Phenallyldihydroacimiazin*, $C_{11}H_{12}N_2O$, Prismen aus A., F. 77—78°, wl. in sd. W., $(C_{11}H_{12}N_2O)_2H_2PtCl_6$, blafsgelbe Nadeln, F. 169—171° u. Zers., swl. in A.; *Benzophenyldihydroacimiazin*, $C_{16}H_{14}N_2O$, ist sowohl aus $\omega$-Oxytolylphenylthioharnstoff, als mit Phenylisocyanat gewonnen. (B. **22**. 2933—42. 25/11. [13/11.] 89. Upsala. Univ.Lab.) WAGNER.

**W. Mellinghoff**, *Über p-Cyanbenzylchlorid und einige seiner Abkömmlinge.* (Vgl. auch **89**. II. 914.) Durch Chlorieren des o-Tolunitrils ist von GABRIEL u. OTTO o-Cyanbenzylchlorid bereitet worden (**87**. 1026). Auf Veranlassung von GABRIEL hat Vf. die entsprech. p-Verb. dargestellt u. untersucht. Das aus p-Cyantoluol dargestellte *p-Cyanbenzylchlorid*, $CN.C_6H_4.CH_2Cl$, schm. bei 79,5° u. sd. unter 756 mm bei 263° (unk.), wl. in W., ll. in A., Ä., Chlf. und Bzl. Die Krystallform ist rhombisch. *p-Cyanbenzylcyanid*, $CN.C_6H_4.CH_2.CN$, erhält man durch Einw. von KCy auf das Chlorid, in h. W. wl., ll. in A., Ä., Chlf. und Bzl., F. 100°, K. oberhalb 360°. Die Substanz ist das Dinitril der Homoterephtalsäure und läfst sich in diese überführen, wobei die folgen-Zwischenprodd. erhalten wurden: *p-Cyanphenylacetamid*, $CN.C_6H_4.CH_2.CONH_2$. Das p-Cyanbenzylcyanid l. sich beim Erhitzen mit starker HCl allmählich auf, das abgekühlte Rkprod. wird in Ammoniak hineinfiltriert. Beim Erkalten der schwach ammoniakal. Fl. scheiden sich Krystalle aus, welche gereinigt bei 196,5° schm. Die Konstitution der erhaltenen Verb. war mit Sicherheit dadurch festzustellen, dafs das oben beschriebene p-Cyanbenzylchlorid in das Amid $CONH_2.C_6H_4.CH_2Cl$ übergeführt und dieses mittels KCy in *$\omega$-Cyan-p-Toluylsäureamid*, $CONH_2.C_6H_4.CH_2.CN$, verwandelt wurde. Da diese Verb. mit der eben beschriebenen vom F. 196,5° nicht identisch ist, so kann letztere nur das isomere p-Cyanphenylacetamid sein. Neben dem p-Cyanphenylacetamid entsteht p-Cyanphenylessigsäure und noch ein anderer Körper, der am Schlusse der Mitteilung beschrieben werden wird. Das erwähnte *$\omega$-Chlor-p-Toluylsäureamid*, $CONH_2.C_6H_4.CH_2.Cl$, schm. bei 173°, während das *$\omega$-Cyan-p-Toluylsäureamid*, $CONH_2.C_6H_4.CH_2.CN$, bei 182° schm.

Die *p-Cyanphenylessigsäure*, $CN.C_6H_4.CH_2.CO_2H$, ist in h. W. und A. ll., F 152°. Mit dieser Säure ist nun eine andere Säure die $\omega$-Cyan-p-toluylsäure, $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CN$, isomer. Die Darstellung dieser Verb. auf einem Wege, welcher über die Struktur derselben keinen Zweifel läfst, erschien für die Sicherstellung der Konstitution der Säure vom F 152° wünschenswert. Diese $\omega$-Cyan-p-Toluylsäure wurde aus KCy und der $\omega$-Chlor-p-Toluylsäure, letztere aus ihrem Amid dargestellt. Die *$\omega$-Chlor-p-Toluylsäure*, $CO_2H.C_6H_4.CH_2.Cl$, schm. bei 190°, die *$\omega$-Cyan-p-Toluylsäure*, $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CN$, schm. bei 201° und ist also durch ihren F. von der Cyanphenylessigsäure, $CN.C_6H_4.CH_2.CO_2H$, bestimmt zu unterscheiden.

*Homoterephtalsäureamid*, $CONH_2.C_6H_4.CH_2.CONH_2$, wird durch Erwärmen des p-Cyanbenzylcyanids mit konz. Schwefelsäure, Verdünnen des Rkprod. mit W. und Neutralisieren mit $NH_3$ als weifser Nd. erhalten, der fast unl. ist und bei 235° schm. *Homoterephtalaminsäure*, $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CO.NH_2$ wird, aus $\omega$-Cyan-p-toluylsäure mittels konz. Schwefelsäure erhalten, F. 261°, wl. in h. A., Ä und W. Das Cu-Salz sieht hellblau aus. *Homoterephtalaminsäure*, $CONH_2.C_6H_4.CH_2.CO_2H$, entsteht aus p-Cyanphenylessigsäure bei derselben Behandlung und ist ll. in A., Ä. und h. W., F. 229°, Cu-Salz malachitgrün. *Homoterephtalsäure*, $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CO_2H$, ist das Endprod. der Verseifung des p-Cyanbenzylcyanids, ll. in A. und W., swl. in Ä. und Bzl., F. 285—288°. Bei der Oxydation von p-Normalpropylisopropylbenzol hat PATERNÒ (1877) eine Säure $C_9H_8O_4$ erhalten, die bisher als Homoterephtalsäure angesehen

wurde. Vf. vermutet, daſs dieselbe mit der Terephtalsäure identisch ist, und daſs der etwas höher gefundene C- und H-Gehalt aus dem Vermögen der Terephtalsäure, C reichere Säuren hartnäckig zurückzuhalten, erklärt werden muſs.

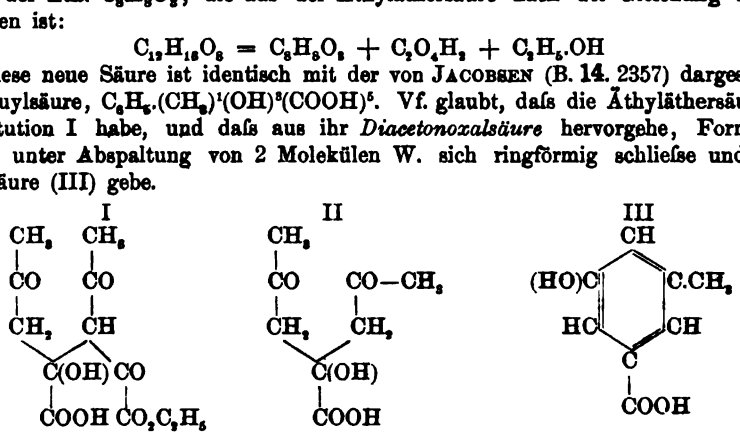
Das oben bei der Beschreibung des p-Cyanphenylacetamids erwähnte Nebenprod. hat die Zus. $C_{17}H_{11}N_3$ und schm. bei 180°. Seine geringe Menge verhinderte weitere Unters. (B. **22**. 3207—17. 13/1. Berlin 1. Univ.-Lab.) SACHSSE.

**G. Minuani**, *Zur Konstitution der Benzhydroxamsäure.* Aus Benzhydroxamsäure und Phenylhydrazin entsteht ein Hydrazon $C_{13}H_{12}N_2O$, Nadeln aus verd. A., F. 165—166°, welches Vf. nach LOSSEN's Hydroxamsäureformel als $C_6H_5C{<}^{N.NH.C_6H_5}_{OH}$ auffaſst und in $C_6H_5.C{<}^{N.NH.C_6H_5}_{NH_2}$ überführen will. Dies Amid hofft er auch aus Benzenylamidoxim u. Phenylhydrazin zu erhalten. (B. **22**. 3070—71. 9/12. [27/11.] 89.) Palermo. Univ.-Lab.) WAGNER.

**L. Claisen**, *Umwandlung des Acetonoxaläthers in symmetrische Oxytoluylsäure.* Wie CLAISEN und STYLOS (**87**. 1024) gezeigt haben, bildet sich aus Natriumacetonoxaläthyläther leicht eine Säure der Formel $C_{13}H_{16}O_6$, und die homologe Säure $C_{11}H_{14}O_6$ entsteht aus dem Natriumsalz des Acetonoxalmethyläthers. Die beiden Säuren sind einbasisch. Erwärmt man eine Lsg. der Säuren in überschüssigem Baryt-W., so fällt Bariumoxalat, und die Lsg. enthält das Bariumsalz, einer neuen, bei 207—208° schm. Säure der Zus. $C_8H_8O_3$, die aus der Äthyläthersäure nach der Gleichung hervorgegangen ist:

$$C_{13}H_{16}O_6 = C_8H_8O_3 + C_2O_4H_2 + C_2H_5.OH$$

Diese neue Säure ist identisch mit der von JACOBSEN (B. **14**. 2357) dargestellten Oxytoluylsäure, $C_6H_3.(CH_3)^1(OH)^2(COOH)^5$. Vf. glaubt, daſs die Äthyläthersäure die Konstitution I habe, und daſs aus ihr *Diacetonoxalsäure* hervorgehe, Formel II, welche unter Abspaltung von 2 Molekülen W. sich ringförmig schlieſse und Oxytoluylsäure (III) gebe.




Da, wie NIEMENTOWSKI und KOSTANECKI (B. **18**. 253) gezeigt haben, die symmetrische Oxytoluylsäure in naher Beziehung zu dem Farbstoff der Cochenille steht, und da sie durch $H_2SO_4$ fast quantitativ in Dimethylanthrarufin übergeht, so ist man jetzt im stande, vom Aceton und Oxaläther aus durch glatt und übersichtlich verlaufende Rkk. bis zu Körpern der Anthracenreihe zu gelangen. (B. **22**. 3271—73; München. 18/12. 89.) BODLÄNDER.

**Ira Moore**, *Über die Kondensationsprodukte aus aromatischen Carbodiimiden und Orthodiaminen.* In vorliegender Abhandlung werden weitere Derivate und Rkk. der früher (**89**. II. 412) besprochenen aus gleichen Molekülen Orthophenylendiamin und Carbodiphenylimid, bez. Carbodi-p-tolylamid dargestellten Tetramine: Diphenylamidomethylenphenylendiamin und Di-p-tolylamidomethylenphenylendiamin:

$$C_6H_4{<}^{NH}_{NH}{>}C{<}^{NHC_6H_5}_{NHC_6H_5} \qquad C_6H_4{<}^{NH}_{NH}{>}C{<}^{NHC_7H_7}_{NHC_7H_7}$$

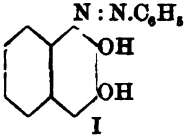
beschrieben.

Derivate der ersteren Base: 1. *Dimethylderivat*, $C_{19}H_{16}(CH_3)_2N_4$ (Zersetzung bei

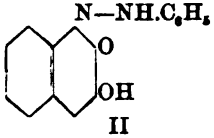
200°, farblose Nadeln oder Prismen) aus Tetramin und Jodmethyl in holzgeistig-alkal. Lsg. 2. *Tetranitrosoderivat*, $C_{19}H_{14}(NO)_4N_4$ (F. ca. 137—138°, Beginn der Zers. bei 100°, gelbe Nadeln, ll. in A., Ä. und Bzl.) mittels überschüssigem Natriumnitrit. Derivate des Di-p-tolylamidomethylen-o-phenylendiamins: 1. *Diacetylderivat*, $C_{21}H_{20}(C_2H_3O)_2N_4$ (F. 142—143°, weifse Nadeln). 2. *Dibenzoylderivat*, $C_{21}H_{20}(C_7H_5O)_2N_4$ (F. 184—185°, Nadeln), durch Erhitzen mit überschüssigem Benzoësäureanhydrid auf 130—140°. 3. *Tetrabenzoylderivat*, $C_{21}H_{18}(C_7H_5O)_4N_4$ (F. 273—274°, Nadeln), Versuchstemperatur 120°. 4. *Tetranitrosoderivat*, $C_{21}H_{18}(NO)_4N_4$, (F. ca. 130°). — Erhitzt man obige Basen (Tetramine) von neuem mit Carbodiphenylimid in gleichen Molekülen auf 200°, so entstehen folgende neue Basen (Hexamine): 1. *Tetraphenylamidodimethylen-o-phenylendiamin*: $C_{32}H_{28}N_6$, (F. 138—139°, farblose Prismen). Diese sekundäre Base wird im Gegensatz zu primären (Diphenylamidomethylen-o-phenylendiamin) durch Salzsäure schon bei 150° in Phenylendiamin, $C_6H_4(NH_2)_2$ und Diphenylharnstoff, $2CO(NHC_6H_5)_2$, zersetzt, liefert gut charakterisierte Salze u. lassen sich in ihr vier Wasserstoffatome durch Alkohol- oder Säureradikale ersetzen. Solche Derivate sind: a. *Tetramethylderivat*, $C_{32}H_{24}(CH_3)_4N_6$, (F. 181—182°, prismatische Nadeln). b. *Tetracetylderivat*, $C_{32}H_{24}(C_2H_3O)_4N_6$, (F. 125—126°, farblose Prismen). c. *Tetrabenzoylderivat*, $C_{32}H_{24}(C_7H_5O)_4N_6$, (F. 181—182°, farbl. Prismen). — 2. *Tetra-p-tolylamidodimethylen-o-phenylendiamin*, $C_{36}H_{36}N_6$, (F. 115—116°, weifse Nadeln), erhalten aus Di-p-tolylamidodimethylen-o-phenylendiamin und Carbodi-p-tolylimid. Diese Base wird analog der obigen durch Salzsäure zersetzt und liefert auch ähnliche Salze, bezw. Substitutionsderivate: a. *Tetracetylderivat*, $C_{36}H_{32}(C_2H_3O)_4N_4$, (F. 114—115°, weifse Krystalle). b. *Tetrabenzoylderivat*, $C_{36}H_{32}(C_7H_5O)_4N_4$, (F. 145—146°, weifse Nadeln). Salpetrige Säure wirkt auf diese Basen nicht ein. Die Konstitution dieser Hexamine ist noch nicht festgestellt, und sollen weitere Unterss. darüber entscheiden, welche von den je drei möglichen Strukturformeln die richtige ist. Das tetraphenylierte Hexamin könnte z. B. folgende Konstitution besitzen:

(B. **22**. 3186—3201. 13/1. [23/11.] 89. Zürich. Lab. v. Prof. V. Merz.) Wachter.

**E. von Kostanecki**, *Über einige Azofarbstoffe des Naphtoresorcins*. Vf. hat vor kurzem (**89**. II. 184) Nitrosonaphtoresorcine beschrieben. Als Naphtoresorcinderivat kann der Bild. nach auch das Einwirkungsprod. von Phenylhydrazin auf Oxy-α-naphtochinon betrachtet werden. Die Entdecker — Zincke u. Thehlen — allerdings glaubten, dafs nicht Phenylazonaphtoresorcin (I), sondern ein Hydrazid (II) vorliegt:



I



II

Vf. hat die Verb. wieder dargestellt und mit Phenylazoresorcin verglichen und durch Einführung der Isonitroso- und der Azogruppe in dieselbe Körper erhalten, welche den Phenylazoresorcinderivaten völlig entsprechen. Auch die Einführung zweier Acetylgruppen gelang, während Zincke nur eine einführen konnte u. deshalb nur ein Hydroxyl annahm. Vf. glaubt nach allem, das Oxynaphtochinonhydrazid von Zincke und Thelen als Phenylazonaphtoresorcin bezeichnen zu dürfen.

*Phenylazonaphtoresorcin*, $C_{16}H_{12}O_2N_2$, der F. ist 218—220° (Z. u. Th. 228—230°); *Nitrosophenylazonaphtoresorcin*, $C_{16}H_{11}N_3O_3$, mit $NaNO_2$ und HCl erhalten, braun-

rote Blättchen aus verd. Essigsäure, kl. in W., swl. in A., ll. in Eisessig, kl. in Alkali, zieht auf Beizen, bei der Reduktion entsteht Amidonaphtalinsäure. Die Nitrosogruppe trat also in die zweite $\beta$-Stelle des substituierten Kernes; *Phenyldisaxonaphtoresorcin*, $(C_6H_5N_2)_2C_{10}H_4(OH)_2$, aus dem mit überschüssigem Alkali gefällten Na-Salz u. Diazobenzolchlorid, rote Nadeln aus Chlf.-A., F. 225° u. Zers.; *Diacetylverbindung des Phenylaxonaphtoresorcins*, $(C_6H_5N_2)C_{10}H_5(C_2H_3O)_2$, mit Acetanhydrid, $KaOOC.CH_3$, beim Kochen, Nadeln aus verd. A., F. 122—123°. (B. **22**. 3163—68. 9/12. [25/11.] 89. Mühlhausen. Chemieschule.) WAGNER.

**Arnold Reissert** und **W. Kayser**, *Über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf $\alpha$-Oxysäuren und deren Ester.* (Vorl. Mitteilung.) Veranlafst durch die Verss. von FISCHER und PASSMORE (**89**. II. 1045) teilen die Vff. mit, dafs sie die $\alpha$-Phenylhydrazidopropionsäure, sowie die Hydrazide von $\alpha$-Oxysäure auf die Fähigkeit, innere Anhydride zu erzeugen, untersucht haben. Die Verss. haben bis jetzt nicht das gewünschte Resultat gegeben.

*$\alpha$-Phenylhydraxidopropionsäure* wurde jetzt aus Phenylhydrazin und Milchsäureester durch Kochen und Verseifen des zunächst entstandenen Esters erhalten. *$\alpha$-Oxyisobuttersäurepseudophenylhydrazid*, $C_{10}H_{14}N_2O_2$, Nadeln aus W., F. 151—152°, zll. in A., weniger in Ä., kl. in Lg. und k. W., die Lsg. in viel verd. $H_2SO_4$ liefert mit $KNO_2$ leichtzersetzl. *Nitroso-$\alpha$-oxyisobuttersäurepseudophenylhydrazid*, $C_{10}H_{13}N_3O_3$, F. 96—98°. *Mandelsäurepseudophenylhydrazid*, $C_{14}H_{14}N_2O_2$, Nadeln aus verd. A., F. 182°; l. wie die vorige Verb., aber kl. in h. W. Sd. Kalilauge spaltet die beiden Hydrazide nicht in die Komponenten. (B. **22**. 2924—29. 25/11. [14/11.] 89. Berlin. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

**Chr. Schmidt**, *Einwirkung von Phtalimidkalium auf einige sauerstoffhaltige Halogenverbindungen.* In Fortführung der Arbeit von GOEDECKEMEYER (**88**. 1334) hat Vf. unter Leitung GABRIEL's weiter die Einw. von Phtalimidkalium auf halogensubstituierte Körper untersucht. m-Nitrophenacylbromid reagiert mit Phtalimidkalium schon bei 70°; es entsteht dabei *m-Nitrophenacylphtalimid*, $C_8H_4O_2 : N.CH_2.COC_6H_4.NO_2$, F. 204°. Der Körper wird durch h. wssr. Kalilsg. nicht angegriffen. Aus Propiophenon (dargestellt nach PAMPEL. und SCHMIDT **87**. 87) wurde durch Bromierung in eisessigsaurer Lsg. das Brompropiophenon bereitet; dasselbe reagiert mit Phtalimidkalium bei 160—170° unter Bildung von *Phalimidopropiophenon*, $C_6H_5.CO.C_2H_4.N : C_8H_4O_2$, F. 85°. Bei Behandlung desselben mit Kalilauge entsteht das Kaliumsalz der entsprechenden, bei 140° schm. Phtalaminsäure, $C_6H_5.CO.C_2H_4.NHCO.C_6H_4.CO_2H$. Dieselbe wird durch Kochen mit konz. HCl in Phtalsäure und *Amidopropiophenon*, $C_6H_5.CO.C_2H_4.NH_2$, zerlegt, deren Pikrat bei 160° unter Zers. schm. (vgl. GUDEMANN **89**. I. 465). Die freie Base zers. sich sehr schnell, wenn sie mit Kali ausgeschieden wird. Zieht man die mit $NH_3$ versetzte Lsg. des Chlorhydrats wiederholt mit Ä. aus, so nimmt derselbe eine Substanz auf, die nach dem Umkrystallisieren bei 140° schm. Dieselbe Substanz wurde auch erhalten, als Brompropiophenon mit alkoh. $NH_3$ längere Zeit stehen gelassen wurde. Dieselbe ist wahrscheinlich ein *Dimethyldiphenylaldin*, $(C_6H_5)_2(CH_3)_2C_4N_2$. Deren Platindoppelsalz hat F. 120—124°, das des Diphenylaldins selbst schm. noch nicht bei 300°.

*$\beta$-Bromphenetol* giebt mit Phtalimidkalium *Phenoxäthylphtalimid*, $C_6H_5.O.CH_2.CH_2.N : C_8H_4O_2$, F. 129—130°. Dasselbe geht beim Erwärmen mit Kalilauge in das Kaliumsalz der *Phenoxäthylphtalaminsäure* über. Die freie Säure, $C_6H_5.O.C_2H_4.NH.CO.C_6H_4.CO_2H$, hat F. 125°. Sie geht bei der Erhitzung auf 140° in das Imid zurück; das Imid bildet sich auch beim Kochen mit der 5—6fachen Menge konz. HCl. Daneben entsteht unter Abspaltung von Phtalsäure *Phenoxäthylamin*, $C_6H_5OC_2H_4NH_2$, F. 215°.

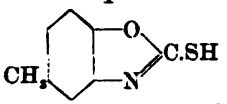
*$\alpha$-Chlorchinolin* reagiert mit Phtalimidkalium nicht. Pikrylchlorid, giebt damit *Pikrylphtalimid*, $C_6H_2(NO_2)_3N : C_8H_4O_2$, F. 259°, welches durch HCl in Phtalsäure

und Pikramid, F. 188°, gespalten wird. (B. **22**. 3249—57; Berlin. 1. Univ.-Lab. 12/12. 89.) BODLÄNDER.

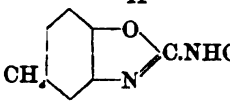
**P. Jacobson** und **V. Schenke**, *Über die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf einige Azoverbindungen und Hydrazone.* JACOBSON hat früher (**88**. 405) bei Einw. von $CS_2$ auf Benzolazo-$\beta$-naphtol zwei Anhydroverbb. des $\alpha$-Amido-$\beta$-naphtols erhalten, $C_{10}H_6<^{O}_{N}>C.SH$ und $C_{10}H_6<^{O}_{N}>C.NH.C_6H_5$, u. nahm an, daſs zuerst unter Sprengung der Azogruppe das Senföl, $C_{10}H_6<^{OH}_{N:CS}$, entsteht, welches sich in die Anhydroverb. umlagert. Vff. untersuchten die Einw. von $CS_2$ auf die Benzolazoderivate einiger anderer Phenole. Es kamen auf ein Teil der Azoverb. 2—3 Teile $CS_2$ zur Anwendung. Die Rk. erfolgte beim Benzoldisazoresorcin bei 150—155°, bei den anderen Verbb. oberhalb 190°. Die Erhitzung der Reaktionsröhren wurde etwa 8 Stunden fortgesetzt.

Aus Benzol-azo-p-kresol und $CS_2$ entstanden *Thiocarbamidokresol* (Formel I) und *Carbanilamidokresol* (Formel II).

I



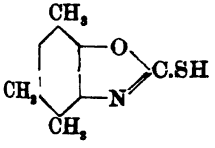
II



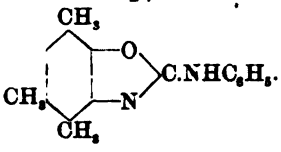
Ersteres hat F. 216—217°. Da die Verb. ein Senföl ist, so glaubten die Vff., daſs Anilin leicht unter Bildung des Thioharnstoffs, $CH_3.C_6H_3<^{OH}_{NH.CS.NH.C_6H_5}$, einwirken würde. Die Rk. erfolgte aber erst bei 180° unter Bildung des *Thiocarbamidokresols*. Die Bildung eines Disulfürs durch Einw. von Oxydantien miſslang. Das *Carbanilamidokresol* hat F. 205—206°, sein Pikrat, $C_{14}H_{12}N_2O.C_6H_3N_3O_7$, F. 216—217°, die Acetylverb., $CH_3.C_6H_3<^{O}_{N}>C.N<^{CO.CH_3}_{C_6H_5}$, F. 86—87°.

Aus Benzolazo-ps-cumenol entstand *Thiocarbamidocumenol* (Formel III) u. *Carbanilamidocumenol* (Formel IV).

III



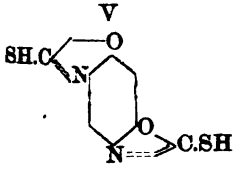
IV



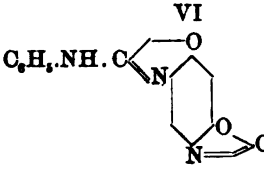
Das erstere, F. 150—151°, wird durch Einw. von Jod auf sein Natriumsalz in das Disulfür, $(CH_3)_3C_6H<^{O}_{N}>CS.SC<^{O}_{N}>HC_6(CH_3)_3$, F. 150—151°, übergeführt, welches beim Kochen mit alkoh. Kalilauge wieder in das Kaliumsalz der Thioverb. reduziert wird. Das Carbanilamidocumenol hat F. 145°, sein Pikrat F. 197—198°.

Die aus $CS_2$ und symmetrischem Benzoldisazoresorcin erhaltenen Verbb. konnten nicht zur Krystallisation gebracht werden. Das *Thiocarbodiamidoresorcin* (Formel V) hat F. 270° unter Zers., das *Carbanildiamidoresorcin* (Formel VI) hat F. 270° unter Zers., sein Pikrat, $C_{20}H_{14}N_4O_2.2C_6H_3N_3O_7$, zers. sich oberhalb 240°.

V

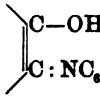


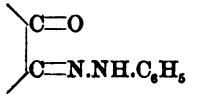
VI



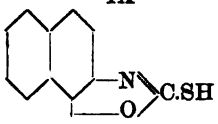
Die Benzolazoderivate, die zu diesen Rkk. gedient hatten, entstehen durch Einw. von Diazobenzol auf Phenole u. sollten bei normalem Verlauf der Rk. die Gruppierung

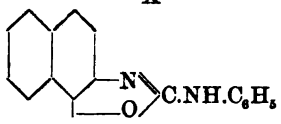
VII enthalten. Sie haben aber grofse Ähnlichkeit mit den Hydrazonen der Orthochinone, in denen nach ihrer Entstehung die Gruppe VIII vorauszusetzen ist, und es schien deshalb den Vff. angezeigt, zu prüfen, ob auch diese Körper ein analoges Verhalten gegen $CS_2$ haben. Die Vermutung, dafs dem so sei, bestätigte sich.

VII 

VIII 

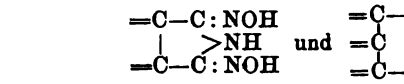
$\beta$-Naphtochinonhydrazon gab mit $CS_2$ *Thiocarbamido-α-naphtol* (Formel IX), F. 259—260°, und *Carbanilamido-α-naphtol* (Formel X), F. 232—233°; des letzteren Pikrat hat F. 213—214°, die Acetylverbindung schmilzt bei 104—105°.

IX 

X 

Analog entstand aus Phenanthrenchinonhydrazon *Thiocarbamidophenanthrol* und *Carbanilamidophenanthrol*, F. 192—193°, das bei Erhitzen mit alkoh. Kali in Anilin und Hydrophenanthrenchinon zerfiel. Das Pikrat des Carbanilamidophenanthrols schm. bei 235—236°, seine Acetylverb. bei 162—164°. (B. **22**. 3232—45. 11/12. 89.) Bodl.

**Ferd. Tiemann,** *Neuere Beobachtungen über Amidoxime und Axoxime.* (*III. Diamidoxime und Diazoxime.*) Vf. berichtete unlängst über das einfachste Diamidoxim, das Oxalendiamidoxim (**89**. II. 687) und faſst hier die Resultate der nachstehend referierten Arbeiten seiner Schüler zusammen. Neben Oxalenanilidoximamidoxin (l. c.) bildet sich übrigens stets auch Oxalendiamidoxim. Die nachstehend beschriebenen Diamidoxime entstehen aus Dinitrilen und Hydroxylamin, sind l. in h. W., in A., wl. in Ä., und geben in wss. Lsg. die charakteristischen Amidoximrkk. Durch Alkyle und Säurereste werden die Oximwasserstoffatome leicht, aber nur gleichzeitig ersetzt. Die Bildung der Azoxime aus den Säurederivaten erfolgt träge. — Die Diamidoxime der Säuren, welche leicht Imide liefern, bilden sehr leicht Imidodioxime:



Läſst man auf solche Dinitrile nur 1 Mol. Hydroxylamin wirken, so entstehen nicht Cyanamidoxim, sondern isomere Verbb., wahrscheinlich unter Ringschluſs. (B. **22**. 2942/46. 25/11. [11/11.] 89. Berlin. I. Univ.-Lab.) Wagner.

**William Zinkeisen,** *Oxalendiamidoxim und Oxalenanilidoximamidoxim.* (Vgl. vor. Ref. und **89**. II. 687 Tiemann.) *Oxalendiamidoxim*, $C_4H_8N_4O_2$, Spieſse aus sd. W., F. 196° u. Zers., wl. in A., nl. in Ä., Chlf., Bzl., Lg., wl. in k. W., ll. in sd. W.; Dibenzoylverb., $C_{16}H_{14}N_4O_4$, gelbl. Blättchen, aus A., F. 217°, nl. in W., Ä., Bzl., Lg., ll. in Chlf., zwl. in A., Diacetylverb., $C_8H_{10}N_4O_4$, Nadeln aus verd. A., F. 184—187°, ll. in A., wl. in Bzl., nl. in Chlf., Ä., Lg.; *Oxalendiazoximbenzenyl*, $C_{16}H_{10}N_4O_2$, Nadeln aus verd. A., F. 246°, nl. in W., A. und Ä., l. in Bzl. und Chlf.; *Oxalendiazoximdiäthenyl*, $C_6H_8N_4O_2$, Nadeln aus verd. A., F. 164—165°, nl. in k. W., wl. in sd. W., l. in A., Chlf., swl. in Bzl., nl. in Lg. und Ä.; *Oxalendiamidoximdiäthyläther*, $C_8H_{14}N_4O_2$, Nadeln aus verd. A., F. 114—115°, nl. in k. W., wl. in h. W., ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., Lg.; *Oxalendiazoximdipropenyl-ω-carbonsäure*, $C_{10}H_{10}N_4O_6$, Nadeln aus sd. W., F. circa 200°, nl. in k. W., wl. in h. W., ll. in A. und Chlf., nl. in A., Bzl., Lg.; *Oxalendiuramidoxim*, $C_4H_8N_6O_4$, Nadeln aus verd. A., F. 191—192° unt. Zers., nl. in k. W., Ä., Bzl., Chlf., Lg., wl. in sd. W., ll. in A.; *Oxalendiamidoximdikohlensäureäthylester*, $C_8H_{14}N_4O_6$, Nadeln aus W., F. 168°, nl. in k. W., Lg., wl. in h. W., l. in A. und Ä., die Überführung in das ringförmige Carbonylderivat ist nicht gelungen. *Oxalenanilidoximamidoxim* (s. l. c.), Platten aus sd. W., F. 180°, Löslichkeit

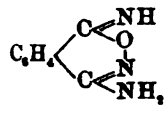
wie beim Diamidoxim, in A. etwas besser l., entsteht nicht aus Diamidoxim und Anilin; Dibenzoylverb., $C_{22}H_{16}N_4O_4$, Nadeln, F. 189°, nl. in W. und Lg., l. in A., Bzl., Chlf.; *Oxalenanilidoximazoximäthenyl*, $C_{10}H_{10}N_4O_2$, Nadeln, F. 172°, kl. in k., zwl. in sd. W., l. in A., Ä., Bzl. (B. **22**. 2946—57. 25/11. [11/11.] 89. Berlin. I. Univ.-Lab.)
WAGNER.

**Ferd. Sembritzki**, *Über das Succinendiamidoxim und seine Derivate.* (B. **22**. 2958—67 — C. **88**. 623.) WAGNER.

**J. Biedermann**, *Über Glutarendiamidoxim und Abkömmlinge derselben.* (Vergl. TIEMANN S. 267.) Trimethylencyanid giebt mit 2 Mol. Hydroxylamin *Glutarendiamidoxim*, $CH_2<\begin{matrix}CH_2\cdot C(NH_2):NOH\\CH_2\cdot C(NH_2):NOH\end{matrix}+H_2O$, Prismen aus wenig W., F. 233°, ll. in h. W. und A., wl. in Bzl., Chlf., Lg. und Ä., Diacetat, $C_9H_{16}N_4O_4$, Nadeln aus h. A., F. 115°, ll. in h. W. und A., nl. in Ä., Chlf., Bzl., Lg.; *Glutarendiazoximdiäthenyl*, $C_9H_{12}N_4O_2$, Nädelchen, F. 138—139°, l. in sd. A. und Bzl., kl. in Lg. und Chlf.; *Glutarenimidodioxim*, $C_5H_9N_3O_2$, F. 193°, l. in sd. W., swl. in A., Ä., Chlf., kl. in Bzl. und Lg., Pikrat, gelbe Nadeln, F. 175°, Diacetylverb., $C_9H_{13}N_3O_4$, F. 127°, ll. in W., A., Ä., Chlf., wl. in Bzl., kl. in Lg., Dibenzoylverb., $C_{19}H_{17}N_3O_4$, Nadeln, F. 179 180°, aus sd. Bzl. durch Lg., kl. in W., k. A., Ä., Chlf., Lg., l. in h. A. und Bzl.

Aus Trimethylencyanid und 1 Mol. Hydroxylamin entsteht eine Verb., welche dem zu erwartenden $\gamma$-Cyanbutenylamidoxim nur isomer ist. Nadeln, F. 103°, ll. in h. W. und A., kl. in Ä., Chlf., Bzl., Lg. (B. **22**. 2967—73. 25/11. [11/11.] 89. Berlin. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

**Georg Eichelbaum**, *Über die Einwirkung von Hydroxylamin auf o-Cyanbenzylcyanid.* (Vergl. S. 267, TIEMANN.) Es wirkt auch bei überschüssigem Hydroxylamin nur 1 Mol. desselben, zunächst wohl unter Bildung von *o-Cyanphenyläthenylamidoxim*, $CN.C_6H_4CH_2.C(:NOH)NH_2$, woraus sich eine Verb. bildet, die als *Homo-o-phtalenamidimidoxim*,



aufgefaßt wird. *Homo-o-phtalenamidimidoxim*, $C_9H_9N_3O+2H_2O$, F., wasserhaltig, 95°, wasserfrei, 158°; l. in sd. W., sll. in A., nl. in Ä., Chlf., Bzl., Lg. und Aceton, $FeCl_3$ färbt die Lsg. schwarz. FEHLING'sche Lösung zersetzt unter Bildung eines grünen Nd., die Verb. hat keine sauren Eigenschaften. Chlorhydrat, $C_9H_{10}N_3OCl$, gelb, kl. in A. Pikrat, $C_9H_9N_3O$, $C_6H_3N_3O_7$, rötlichgelbe Nadeln. (B. **22**. 2973—75. 25/11. [11/11.] 89. Berlin. I. Univ.-Lab.) WGR.

**Georg Goldberg**, *Über Isophtalendiamidoxim.* m-Dicyanbenzol (Isophtalonitril) bildet mit 2 Mol. Hydroxylamin bei 90°, unter Verschluß digeriert, *Isophtalendiamidoxim*, $C_6H_4[C(:NOH)NH_2]_2$, wasserhaltige, schnell verwitternde Prismen aus A., F. 193° unt. Zers., ll. in h. W. und A., wl. in Ä. (B. **22**. 2976—77. 25/11. [11/11.] 89. Berlin. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

**Emil Rosenthal**, *Über Homoterephtalendiamidoxim und Abkömmlinge desselben.* (Vergl. TIEMANN S. 267.) p-Cyanbenzylcyanid (vergl. MELLINGHOFF **89**. II. 914) bildet mit 3 Mol. Hydroxylamin ein Diamidoxim, mit 1 Mol. ein Monamidoxim, mit 2 Mol. entsteht ein Gemenge beider Körper.

*Homoterephtalendiamidoxim*, $C_6H_4[C(NH_2):NOH][CH_2.C(NH_2):NOH]$, Säulen aus h. W., F. 192° unt. Zers., ll. in h. W., zl. in Äthyl-A., Aceton, swl. in Äthyl- und Amyl-A., nl. in Ä., Bzl., Lg.; Chlorhydrat, $C_9H_{12}N_4O_2.2HCl$, sll. in W., l. in A., Lg., nl. in Ä.; Diacetylverb., $C_{13}H_{16}N_4O_4$, Nadeln aus A., F. 161,5—162°, l. in h. W., A., Ä., Bzl.; *Homoterephtalendiazoximdiäthenyl*, $C_6H_4\left(C<\begin{matrix}NO\\N\end{matrix}>C.CH_3\right)$, F. 111,5°, l. in h. W., A., Ä., Eg., Chlf., Bzl., nl. in Lg.; *Dibenzoylhomoterephtalendiamidoxim*, $C_{23}H_{20}N_4O_4$, Blättchen aus h. Methyl-A., F. 184°, l. in Methyl- und Amyl-A., Essigester, Aceton, wl. in A., sonst nl.; *Homoterephtalendiazoximdibenzenyl*, $C_{23}H_{16}N_4O_2$, Nadeln,

F. 179,5°, l. in A., Ä., Chlf., Bzl., nl. in Lg.; *p-Cyanphenyläthenylamidoxim*, $C_9H_9N_3O$, F. 168°, salpetrige Säure führt in p-Cyanphenylacetamid über, es ist also die Cyangruppe in der Seitenkette des p-Cyanbenzylcyanids zuerst vom Hydroxylamin angegriffen worden; *Benzoyl-p-cyanphenyläthenylamidoxim*, $C_{16}H_{13}N_3O_2$, Nadeln aus A. oder Eg., F. 171,5—172°, l. in Methyl- und Äthyl-A., Eg., wl. in Bzl., Chlf., nl. in W. und Ä.; *p-Cyanphenyläthenylaxoximbenzenyl*, $C_{16}H_{11}N_3O$, F. 105°, l. in A., Ä., Bzl., Chlf., nl. in Lg. (B. **22**. 2977—84. 25/11. [11/11.] 89. Berlin. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

**Heinrich Goldschmidt**, *Zur Kenntnis der Oxime.* Oximidoverbb. vereinigen sich leicht — in Bzllsg. — mit Phenylisocyanat zu *Phenylcarbaminsäureestern* der Oxime, z. B. nach:

$$C_6H_5.CH:NOH. + C_6H_5.NCO = C_6H_5.CH.NO.CONHC_6H_5.$$

1. Einwirkung von Phenylisocyanat auf Aldoxime und Acetoxime, von H. GOLDSCHMIDT und W. SCHULTHESS. *Carbanilidobenzaldoxim*, $C_{14}H_{12}N_2O_2$, Nadeln aus Bzl., A., Ä., F. 135—136°, beim Erhitzen entsteht $CO_2$, Diphenylharnstoff und Benzonitril, mit alkohol. KHO-Benzaldoxim und Phenylcarbaminsäureester, mit wss. $KHO_1$ Benzaldoxim und Anilin; *Carbanilidoanisaldoxim*, $C_{15}H_{14}N_2O_3$, Nadeln aus Bzl., F. 82°; *Dicarbanilidosalicylaldoxim*, $C_{21}H_{17}N_3O_4$, Schüppchen aus Bzl., F. 115°; *Carbanilidofurfuraldoxim*, $C_{12}H_{10}N_2O_3$, Nadeln aus Bzl., F. 138°; *Carbanilidoacetoxim*, $C_{10}H_{12}N_2O_2$, Nadeln aus Bzl., F. 108°, beim Erhitzen über den F. entsteht $CO_2$, Diphenylharnstoff und ein basisch riechendes Öl; *Carbanilidoacetophenonoxim*, $C_{15}H_{14}N_2O_2$, Nädelchen, F. 126°, beim Erhitzen über den F. entsteht wenig Diphenylharnstoff, hauptsächlich aber Phenylcyanat und Acetophenonoxim; *Carbanilidobenzophenonoxim*, $C_{20}H_{16}N_2O_2$, Nädelchen, F. 176°, zerfällt beim Erhitzen über den F. in die Komponenten; *Carbanilidocarvoxim*, $C_{17}H_{20}N_2O_2$, Prismen aus Bzl., F. 130°; *Carbanilidoisocarvoxim*, $C_{17}H_{20}N_2O_2$, Nadeln aus Bzl., F. 150°; Carbanilidocampheroxim, $C_{17}H_{22}N_2O_2$, Nadeln aus Bzl., F. 94°. Die Reaktionsprodd. mit Propionaldoxim, Valeraldoxim und Mesityloxim sind Öle.

2. Einwirkung von Phenylisocyanat auf Chinonoxime und Isonitrosoketone, von H. GOLDSCHMIDT und JULIUS STRAUSS. *Carbanilidochinonoxim*, $C_{13}H_{10}N_2O_2$, gelbe Prismen aus Bzl., mit Alkali bildet sich Chinonoxim, $CO_2$ und Anilin, beim K. mit A. Chinonoxim. Gleiches Verhalten gegen A. und Alkali zeigen alle Carbanilidochinonoxime; *Carbanilidothymochinonoxim*, gelbe Nadeln aus Bzl., F. 131—132°; *Carbanilido-α-naphtochinonoxim*, $C_{17}H_{12}N_2O_2$, gelbe Prismen, F. 170°; *Carbanilido-β-naphtochinon-β-oxim*, $C_{17}H_{12}N_2O_2$ + Krystallbenzol, grüngelbe, mkr. Prismen; *Carbanilido-β-naphtochinon-α-oxim* (aus α-Nitroso-β-naphtol), $C_{17}H_{12}N_2O_2$, gelbe Nädelchen, F. 126—128°; *β-Naphtochinondioxim* und *Toluchinoyltetroxim* bilden keine Phenylcarbaminsäureester, sondern gehen, während Diphenylharnstoff entsteht, in die Anhydride über. *Carbanilidoisonitrosomethylbutylketon*, $C_{12}H_{16}N_2O_2$, Tafeln aus Bzl., F. 92—93°, die alkoh. Lsg. bildet mit Hydroxylaminchlorhydrat *Carbanilidomethylpropylglyoxim*, $C_{12}H_{17}N_3O_2$, Tafeln aus Bzl., F. 129—131°; *Dicarbanilidomethylpropylglyoxim*, $C_{20}H_{22}N_4O_4$, Blättchen, F. 164—170° unter Zers., wl. selbst in h. Benzol.

3. Über die isomeren Oxime. Um Strukturverschiedenheiten zu erkennen, ist das Phenylisocyanat insofern ein sehr geeignetes Mittel, als wenigstens der umlagernde Einfluſs des W. ausgeschlossen ist. Vf. untersuchte deshalb das Verhalten der isomeren Benzaldoxime und der Oxime des Benzils.

*Carbanilido-α-benzilmonoxim*, $C_{21}H_{16}N_2O_3$, Prismen aus Bzl., F. 144°, bei gelindem Erwärmen mit verd. Alkali tritt Spaltung in Anilin u. α-Monoxim ein; *Carbanilido-γ-benzilmonoxim*, $C_{21}H_{16}N_2O_3$ + $^1/_2C_6H_6$, Nadeln, F. 143°, ebenfalls leicht durch Alkali gespalten; *Dicarbanilido-α-benzildioxim*, $C_{28}H_{22}NO_4$, Schüppchen, F. 180°, wl.; *Dicarbanilido-β-benzildioxim*, $C_{24}H_{22}NO_4$, Prismen aus Bzl., F. 187°; *Dicarbani-*

*bido-γ-benzildioxim*, $C_{28}H_{22}NO_4$, Nadeln, F. 175°, hält Krystallbenzol. Diese 3 Verbb. werden durch Alkali leicht gespalten, neben Anilin entstehen die Dioxime, bez. statt des γ-Dioxims das Benzildioximanhydrid.

Carbanilidoisobenzaldoxim, $C_{14}H_{12}N_2O_2$, quadr. (?) Täfelchen aus k. Ä., F. 94° unter Zers., Nadeln aus Bzl., Alkalien spalten sehr leicht; neben hauptsächlich gebildetem Anilin und Isobenzaldoxim entsteht etwas Diphenylharnstoff, Salzsäure oder Phenylcyanat lagert leicht in Carbanilidobenzaldoxim um.

Diese beiden Umstände scheinen dem Vf. unvereinbar mit Beckmann's Formel $C_6H_5.CH<\overset{N.H}{O}$, für Isobenzaldoxim, die dieser für dessen Benzyläther sicher bewiesen hat, und er — Goldschmidt — glaubt, dafs beide Carbanilidoverbb. die gleiche Formel besitzen, und die Ursache ihrer Isomerie noch unbekannt ist. (B. **22**. 3101—14. 9/12. [27/11.] 89. Zürich. Chem.-analyt. Lab. des Polyt.) Wagner.

**Ferd. Tiemann**, *Neuere Beobachtungen über Amidoxime und Azoxime.* (IV. Mittl., vergl. III. S. 267.) Vf. stellt die Resultate der nachstehend referierten Arbeiten seiner Schüler zusammen.

1. Chloroxalsäureäther wirkt auf Amidoxime unter Bildung von Amidoximoxalsäureäthern, welche wie die Säure wenig beständig sind u. in Azoximmethenylcarbonsäureester, bez. in Amidoxim und Oxalsäure übergehen:

$$X.C\begin{cases}NOH\\NH_2\end{cases} + Cl.CO.COOC_2H_5 = X.C\begin{cases}NO.CO.CO.OC_2H_5\\NH_2\end{cases} + HCl,$$

$$X.C\begin{cases}NO.CO.COOC_2H_5\\NH_2\end{cases} = X.C\begin{cases}N-O\\N\end{cases}>C.COOC_2H_5 + 2H_2O,$$

$$X.C\begin{cases}NO.CO.COOH\\NH_2\end{cases} + H_2O = X.C\begin{cases}NOH\\NH_2\end{cases} + (COOH)_2$$

(s. u. Wurm).

2. Wie Acetaldehyd (**89**. II. 921) vereinigen sich auch andere aliphatische Aldehyde mit Benzenylamidoxim, ebenso Salicylaldehyd:

$$X.C\begin{cases}NOH\\NH_2\end{cases} + X'.CHO = H_2O + X.C\begin{cases}N-O\\NH\end{cases}>CH.X',$$

während Benzaldehyd direkt ein Azoxim bildet (s. u. Zimmer). Auffallender Weise hat das aus Salicylaldehyd und Benzenylamidoxim und Oxydation entstehende Benzenylazoximsalicenyl, $C_6H_5.C\begin{cases}N-O\\N\end{cases}>C.C_6H_4.OH$, sich nicht verschieden gezeigt von dem Salicenylazoximbenzenyl, $C_6H_4(OH)C\begin{cases}N-O\\N\end{cases}>C.C_6H_5$, Spilker's (**89**. II. 1027) aus Benzoylsalicenylamidoxim, $C_6H_4(OH)C\begin{cases}NO.CO.C_6H_5\\NH_2\end{cases}$, während in analogen Fällen merkliche Verschiedenheit besteht.

3. Verbb., welche den Hydrazoximen nahestehen, entstehen unter Abspaltung von 1 Mol. Hydroxylamin aus 2 Mol. Amidoxim durch Diazoverbb. oder gelinde Oxydationsmittel, wahrscheinlich unter Ringbildung, so dafs die Verbb. als amidierte Hydrazoxime erscheinen (s. u. Stieglitz).

4. Chloressigester wirkt ähnlich, nur schwieriger, wie Chlorkohlensäureester auf Amidoxime. Die Amidoximglykolsäuren, $X.C\begin{cases}NH_2\\NO.CH_2.COOH\end{cases}$, bilden leicht ein inneres (Eso-) Anhydrid (s. u. Koch). (B. **22**. 3124—30. 9/12. [25/11.] 89. Berlin. I. Univ.-Lab.) Wagner.

**Alois Wurm**, *Über Benzenylaxoximmethenylcarbonsäure und einige Derivate derselben.* Über das Allgemeine vergleiche Tiemann, voriges Referat.

*Benzenylamidoximoxalsäureäthylester*, $C_6H_5.C(:NO.CO.COOC_2H_5)(.NH_2)$, mkr. Nadeln aus Ä., Zersetzungspunkt 118°, sll. in A., unl. in W., Chlf., Lg., Bzl., wl. in Ä., bei der Darst. aus in wenig Chlf. gel. Benzenylamidoxim und Chloroxalsäureester

darf die Temperatur nicht über 20° steigen; Benzenylamidoximoxalsäure, $C_6H_5.C(:NO.CO.COOH)(.NH_2)$, Blättchen, F. 159°; *Benzenylazoximmethenylcarbonsäureäthylester*, $C_6H_5.C\langle\overset{NO}{N}\rangle C.COOC_2H_4$, entsteht aus dem Benzenylamidoxim u. Chloroxalester beim Erwärmen, u. durch Erhitzen des Benzenylamidoximoxalesters. Tafeln aus Chlf., Nadeln aus A., F. 51°, K. 260°, swl. in k. W., besser in h. W., l. in Ä., A., sll. in Chloroform, ll. in Benzol, Ligroin; *Benzenylazoximmethenylcarbonsäure*, $C_6H_5.C\langle\overset{NO}{N}\rangle C.COOH$, Nadeln aus Ä., F. 98°, l. in Ä. und A., unl. in k., zll. in h. W., unl. in Chlf. u. Lg.; $C_9H_5KN_2O_3$, Nadeln, $(C_9H_5N_2O_3)_2Ca + H_2O$, Prismen, wl. in k. W.; $C_9H_5AgN_2O_3$, unl. in W.; $(C_9H_5N_2O_3)Cu$, hellblaugrünes Pulver; $C_9H_5N_2O_3PbOH$, weifser Niederschlag; *Benzenylazoximmethenylcarbonsäuremethylester*, $C_{10}H_8N_2O_3$, Blättchen aus Methylalkohol, F. 38°, K. 216°, wl. in W., ll. in Ä., Chlf., A., Bzl., Lg.; *Benzenylazoximmethenylcarbonsäurebenzylester*, $C_{16}H_{12}N_2O_3$, Nadeln aus A., F. 105°, unl. in W., zll. in A., unl. in Chlf., l. in h. Bzl.; *Benzenylazoximmethenylcarbonsäureamid*, $C_9H_7N_3O_2$, aus dem Äthylester mit alkoh. $NH_3$ bei 100° nach 4—5 Stunden, Nadeln aus A., F. 173°, unl. in W., l. in A. Ä., Bzl., Chlf.; *Benzenylazoximmethenylcarbonylchlorid*, $C_9H_5N_2O_2Cl$, flüchtig, leicht mischbar mit Chloroform und Benzol, weniger mit Äther und Alkohol; *Dibenzenyldiazoximoxalen*, $C_6H_5.C\langle\overset{NO}{N}\rangle C-C\langle\overset{NO}{N}\rangle C.C_6H_5$, aus dem vorigen und Benzenylamidoxim, Blättchen, F. 142°, ll. in Ä., A., Lg., wl. in Chlf., unl. in Bzl., wl. in k. W., besser in h. W. (B. **22**. 3130—39. 9/12. [25/11.] 89. Berlin. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

**Hermann Zimmer**, *Über die Einwirkung von Aldehyden auf Benzenylamidoxim.* Über die allgemeinen Ergebnisse sehe man TIEMANN, S. 269.

*Benzenylhydrazoximphenyläthyliden*, $C_6H_5.C\langle\overset{NO}{NH}\rangle CH.CH_2.C_6H_5$, aus Phenylacetaldehyd und Benzenylamidoxim, Nadeln aus verd. A., F. 136°, unl. in k. W., swl. in heifsem W., ll. in Äther, Chloroform, Benzol; *Benzenylazoximphenyläthenyl*, $C_6H_5.C\langle\overset{NO}{N}\rangle C.CH_2.C_6H_5$, durch Oxydation des vorigen mit $KMnO_4$, F. 118°, unl. in W., ll. in A. und Chlf., weniger l. in Ä. und Bzl.; *Benzenylhydrazoximpropyliden*, $C_{10}H_{12}N_2O$, aus Propionaldehyd, F. 64°, wl. in W., ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., Lg.; *Benzenylazoximpropenyl*, $C_{10}H_{10}N_2O$, Öl: *Benzenylhydrazoximisobutyliden*, $C_{11}H_{14}N_2O$, Nadeln aus h. W., F. 96°, unl. in k. W., ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., wl. in k., ll. in h. Lg.; *Benzenylazoximisobutenyl*, $C_{11}H_{12}N_2O$, Öl, K. 253—255°, l. in A., Ä., Chlf., unl. in W.; *Benzenylhydrazoximisoamyliden*, $C_{12}H_{16}N_2O$, Nadeln aus stark verd. A., F. 83°, unl. in k. W., wl. in h. W., ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., wl. in Lg.; *Benzenylazoximisoamenyl*, $C_{12}H_{14}N_2O$, Öl, K. 257°, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., unl. in W.; *Benzenylhydrazoximsaliciden*, $C_{44}H_{12}N_2O_2$, Nadeln, F. 155°, wl. in W., ll. in A., Ä., Chlf., Bzl.; *Benzenylazoximsalicenyl*, $C_{14}H_{10}N_2O_2$, ist identisch mit Salicenylazoximbenzenyl. (B. **22**. 3140—47. 9/12. [25/11.] 89. Berlin. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

**Julius Stieglitz**, *Über das Verhalten der Amidoxime gegen Diazobenzolverbindungen.* (Vgl. TIEMANN, S. 269.) Aus Benzenylamidoxim und Diazobenzolchlorid oder diazobenzolsulfosaurem Na entsteht die Verb. $C_{14}H_{12}N_2O$. 2 Mol. Amidoxime treten zusammen unter Verlust von 1 Mol. Hydroxylamin. Die Diazoverb. ist an der neuen Verb. nicht beteiligt, analog wirken schwache Oxydationsmittel, z. B. Ferricyankalium. Die neue Verb. enthält weder eine Oximido-, noch eine Amidogruppe, deshalb scheint ringförmige Struktur wahrscheinlich, also $C_6H_5.C\langle\overset{NO}{NH}\rangle C.C_6H_5$, die $NH_2$

Verb. wäre *Benzenylhydrazoximamidobenzyliden.*

*Benzenylhydrazoximamidobenzyliden*, $C_{14}H_{13}N_3O$, rhomb. Täfelchen, F. 124—125°,

unl. in W., wl. in Ä., besser in h. A., Bzl., Chlf., unl. in Lg., $C_{14}H_{12}N_2O.HCl$, Nadeln, l. in W., F. 144—145°, $(C_{14}H_{12}N_2O)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$, blafsgelber Nd., Pikrat, goldgelber Nd., F. 148—149°. *o-Homobenzenylhydraxoximamido-o-homobenzyliden*, $C_{16}H_{17}N_3O$, aus o-Homobenzenylamidoxim, mkr. Prismen aus Chlf. durch Lg., F. 109—111°, sll. in Chlf., l. in A., ll. in Bzl., A., unl. in W., Säure und Alkali; *o-Homobenzoyl-o-homobenzenylamidoxim*. $C_{16}H_{16}N_2O$, aus Homobenzenylamidoxim u. o-Toluylsäurechlorid, Nadeln aus h. A., F. 117—118°, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., kl. in W., durch Wasserabspaltung entsteht *Di-o-homobenzenylazoxim*, $C_{16}H_{14}N_2O$, Nadeln aus A., F. 58—59°, sll. in A., Ä., Chlf., flüchtig mit Wasser- und Alkoholdampf; *m-Nitrobenzylidenhydraxoximamido-m-nitrobenzyliden*, $C_{14}H_{11}N_5O_6$, aus m-Nitrobenzenylamidoxim mit diazobenzolsulfosaurem Na, gelbliche Flocken, wl. in A. (1 : 2000), noch weniger l. in Bzl., Chlf., unl. in A. u. W., F. 150—151°. Durch Säuren entsteht m-Nitrobenzenylazoxim-m-nitrobenzenyl, $C_{14}H_8N_4O_5$, mkr. Nadeln aus A., F. 168°, wl. in k. W., l. in sd. A., wl. in Ä., Bzl., Chlf., ll. in sd. Lg.

Amidoxime, welche in der Amidogruppe substituiert sind, werden nicht von Diazoverbb. angegriffen.

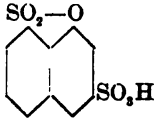
Zu diesen letzten Verss. hat Vf. aus *o-Thiobenztoluidid*, $C_6H_5.CS.NH.C_6H_4CH_3$, schwefelgelbe, sechsseitige Säulen aus Bzl., F. 85—86°, das *Benzenyl-o-toluidoxim*, $C_6H_5.C(NOH).NH.C_6H_4.CH_3$, mkr. sechsseitige Säulen, F. 147°, ll. in A., Chlf., Bzl. und Ä. erhalten. (B. **22**. 3148—60. 9/12. [25/11.] 89. Berlin. I. Univ.-Lab.) WGR.

**Hermann Koch**, *Über die Einwirkung von Chloressigsäureäthyläther auf Benzenylamidoxim*. Aus der alkoh. Lsg. von 1 Mol. Benzenylamidoxim und 2 Mol. $NaOC_2H_5$ entsteht bei allmählichem Zusatz von 1 Mol. Chloressigester *benzenylamidoximglykolsaures Natrium*, $C_6H_5.C\begin{matrix}NO.CH_2.COONa\\ NH_2\end{matrix}$, sll. in W., l. in A., wl. in Ä., *Benzenylamidoximglykolsäure*, $C_9H_{10}N_2O_3$, aus den Na-Salz mit konz. HCl, Nadeln aus verd. A., F. 123—124°, ll. in A. u. Ä., wl. in W., l. in Alkali u. Säure, reagiert sauer; *Benzenylamidoximglykolsäure-oxo-anhydrid*, $C_6H_5.C\begin{matrix}N.O.CH_2\\ NH\end{matrix}>CO$, aus der Säure beim Kochen mit Salzsäure oder besser bei mehrstündigem Erhitzen auf 130—140°, Nadeln aus sd. W., F. 148°, ll. in A., Ä., Lg., wl. in k., ll. in h. W., nicht mehr basisch. (B. **22**. 3161—63. 9/12. [25/11.] 89. Berlin. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

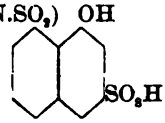
**J. F. Eykman**, *Zur Konstitution des Asarons*. Infolge der Unters. von BUTLEROW und RIZA (**88**. 453), POLECK und PETERSEN (**88**. 530) und WILL (**88**. 401) ist dem Asaron die Formel $C_6H_2(OCH_3)_2C_3H_5$ beigelegt worden. Da es indes PETERSEN auch für möglich hält, dafs dasselbe anstatt der $C_3H_5$- eine $C_4H_7$-Gruppe enthält, nahm Vf. eine Bestimmung der DD. in dem von ihm (**90**. I. 6) angegebenen Apparate hervor; dieselbe ergab die Zahl 102,9, also genügende Übereinstimmung mit dem für die Formel $C_{12}H_{16}O_3$ berechneten Werte 104. Um zu entscheiden, ob die Gruppe $C_3H_5$ die Allyl- oder die Propenylgruppe sei, wendete Vf. die von ihm (**90**. I. 44) beschriebene Unters. des Brechungs- und Zerstreuungsvermögens auf das Asaron an, und zwar wegen des hohen F. des Asarons mit einem Gemisch von 1 Teil Safrol und 1,841 Tln. Asaron. Es ergaben sich für das Molekularrefraktionsmögen Werte, die höher sind als die unter der Annahme, dafs die $C_3H_5$-Gruppe die Allylgruppe sei, berechneten. Die hierdurch wahrscheinlich gemachte Annahme, dafs eine Propenylverb. vorliege, wurde durch Bestimmung des Zerstreuungsvermögens bestätigt. Es ist dies Ergebnis deshalb unerwartet, weil der zweite im Asarumöl vorkommende flüssige Bestandteil nach PETERSEN mit Eugenolmethyläther identisch sein soll, also mit einem Körper, der nach Vf.'s Unterss. (**90**. I. 44) die normale Allylgruppe enthält. Vf. hält es aber für möglich, dafs der zweite flüssige Bestandteil des Asarumöls nicht mit Eugenolmethyläther, sondern mit dem noch nicht dargestellten Methyläther des Iseugenols identisch sei. (B. **22**. 3172—76. 25/11. 89. Amsterdam.) BODL.

**A. Bernthsen,** *Zur Kenntnis der α-Naphtylamin- und α-Naphtol-ε-disulfosäure.* Zur Darst. von Naphtylamin-ε-disulfosäure behandelt man Naphtalin bei 90—100° mit Schwefelsäuremonohydrat, nitriert die entstehende Disulfosäure und reduziert. Das saure Natronsalz hat die Formel $C_{10}H_5(NH_2)(SO_3Na)SO_3H + 2H_2O$, das neutrale $C_{10}H_5(NH_2)(SO_3Na)_2 + 6H_2O$, das neutrale Bariumsalz krystallisiert mit drei und mit vier, das saure mit $2^1/_2$, die freie Säure mit drei Molekülen W. Zur Darst. der α-Naphtol-ε-disulfosäure wird die Diazoverb. der Säure mit W. aufgeschlämmt und unter Zus. von etwas $H_2SO_4$ gekocht, die saure Fl. wird alsdann mit Kalk behandelt, vom Gips filtriert, und das in Lsg. befindliche Kalksalz wird mit Soda umgesetzt. Aus der Lsg. kryst. beim Eindampfen das neutrale Natronsalz, $C_{10}H_5(OH)(SO_3Na)_2 + 6H_2O$, in langen farblosen Prismen aus, welches mit Diazoverbb. Farbstoffe liefert. Wird dagegen die Diazonaphtalindisulfosäure ε mit W. und $H_2SO_4$ nur so lange aufgekocht, bis die Stickstoffentwickelung beendet ist, und wird die Fl. sodann schnell abgekühlt, so scheidet sich das Natriumsalz einer vom Vf. früher als Zeta-Naphtolsulfosäure jetzt als *Naphtosultonsulfosäure* ε bezeichneten Verb. der Formel $C_{10}H_5.O.SO_2.SO_3H$ aus. Für diese Verb. nimmt Vf. die Konstitution I an. Das Natriumsalz der Säure giebt mit $NH_3$ das Doppelsalz $C_{10}H_5NS_2O_6Na + NH_3 + H_2O$; aus diesem entsteht bei vorsichtiger Zugabe von HCl zu der mit Eis gekühlten Lsg. ein Natronsalz $C_{10}H_5NS_2O_6Na + H_2O$. Das Bariumsalz hat fünf W. Die freie Säure ist als Sulfamid der Naphtosultonsulfosäure ε zu betrachten und hat die Formel II. (B. **22.** 3327—35; Ludwigshafen 21/12. 89.)

I



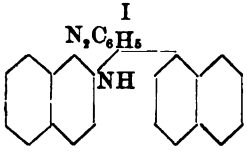

II



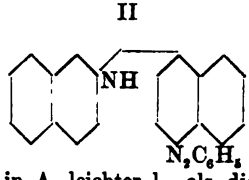

BODLÄNDER.

**Paul Matthes,** *Über das Verhalten von α-β-Dinaphtylamin bei der Kombination mit Diazobenzol.* Trägt man eine Lösung von Diazobenzol in eine solche von α-β-Dinaphtylamin in Aceton bei Ggw. von Natriumacetat in der Kälte ein, so resultiert nur der zu erwartende Azokörper I, bei welchem der Diazorest in die Orthostellung des in der β-Stellung gebundenen Naphtalinkernes eintritt. In Ggw. von HCl aber und bei einer Temperatur von 40—50° tritt der Diazorest daneben auch in den in der α-Stellung gebundenen Kern ein, und es entstehen die Verbb. II und III:

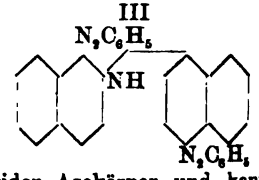
I




II

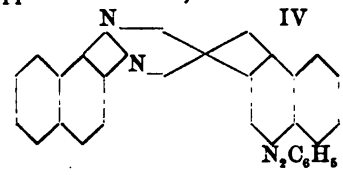



III




Der Disazokörper III ist in A. leichter l., als die beiden Azokörper und kann deshalb leicht abgeschieden werden; er krystallisiert aus Bzl. in langen, wolligen, violetten Nadeln vom F. 238°. Er entsteht auch aus den beiden Azokörpern I u. II, wenn genügend viel Lösungsmittel vorhanden ist, um dieselben in Lsg. zu halten. Beim Kochen des Disazokörpers mit Eisessig entsteht ein in wolligen Nadeln krystallisierter, bräunlich gelber Körper, der in allen Lösungsmitteln swl. ist. Es ist wahrscheinlich ein Naphtazin, in welchem ein Wasserstoffatom durch die Benzolazogruppe vertreten ist, von der Formel IV. Bei Reduktion mit Zinkstaub und HCl entsteht aus ihm eine Base, deren Salze rot gefärbt sind, und deren Lsg. in A. gelb mit grüner Fluoreszenz ist, also ein Eurhodin. Von den beiden Monoazokörpern ist der α-Körper, Formel II, in Bzl. etwas mehr l., als der β-Körper. Letzterer krystallisiert in

IV



langen wolligen, intensiv rot gefärbten Nadeln vom F. 167°, ersterer bildet kurze, derbe, gelblich rote Prismen und schm. bei 137°. (B. **22**. 3344—48; Charlottenb., org. Lab. der technischen Hochschule 21/12. 89.) BODLÄNDER.

**Amé Pictet** und **H. J. Ankersmit**, *Über Phenanthridin.* Zur Darst. dieser Isomeren des Acridins leiteten Vff. Benzylidenanilin durch ein eisernes, mit Bimssteinstücken gefülltes Rohr, welches bis zur hellen Rotglut erhitzt wurde. Das Gemisch der flüssigen Kondensationsprodd., welches sich in der gekühlten Vorlage sammelte, wurde destilliert, die über 250° übergehende Fraktion wurde in der Wärme mit HCl behandelt, und die Lsg. wurde mit Quecksilberchlorid versetzt. Das in h. A. unl. Chlormercurat des Phenanthridins wurde zers., und die freie Base wurde durch Destillation im Dampfstrome u. Krystallisation aus verd. A. gereinigt. Nach seiner Entstehungsweise hat der Körper $C_{13}H_9N$ die Konstitution I.

DD. 6,5 statt berechnet 6,2, F. 104°, des Platindoppelsalzes über 225°, des Quecksilberdoppelsalzes 190°. Diese und die übrigen Eigenschaften der freien Base und ihrer Verbb. zeigen deutliche Unterschiede von denen des Acridins.

Während aufserdem letzteres bei Behandlung mit Reduktionsmitteln in einen Körper ohne basischen Charakter übergeht, liefert das Phenanthridin bei Behandlung mit Zinn und HCl ein basisches Hydroderivat. Dasselbe schm. bei 100°; Natriumnitrit fällt ein krystallisiertes Nitrosamin, welches die LIEBERMANN'sche Rk. zeigt; es ist also eine sekundäre Base entstanden. Der Grund liegt darin, dafs die Imidogruppe nicht wie beim Hydroacridin zwischen zwei Phenylengruppen, sondern zwischen einer Phenylen- und einer Methylengruppe liegt. (B. **22**. 3339—41. Genf. 27/12. 89.) BODLÄNDER.

**C. Paal** und **A. Hoermann**, *Über einen neuen Triketonsäureäther.* Vor mehreren Jahren hat der eine der Vf. über den Acetophenonacetessigäther (Phenacylacetessigäther) und über das aus demselben durch Verseifung entstehende Acetophenonaceton (Phenacylaceton) berichtet. Hierbei wurde beobachtet, dafs die Umsetzung keine ganz vollständige war, und es wurde ein Rückstand erhalten, als dessen Hauptbestandteil der Ester einer Triketonsäure, der Diphenacylacetessigäther erkannt wurde. Der neue Ester verdankt seine Entstehung offenbar einem analogen Vorgange, wie er sich bei der Bildung des Diphenacylmalonsäureäthers abspielt. Mischt man äquimolekulare Mengen Na-Alkoholat, in A. gelöst, mit Acetessig- oder Malonsäureäther, so entstehen der Hauptmenge nach die betreffenden Mononatriumverbb. Daneben finden sich aber stets die durch Umlagerung entstandenen Dinatriumverbb. und die regenerierten freien Ester. Durch Einw. von Phenacylbromid auf diese Na-Verbb. entstehen einerseits Monophenacyl, andererseits Diphenacylderivate. Die Bildung des Diphenacylacetessigäthers kann demnach durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$CH_3—CO—CNa_2—CO_2C_2H_5 + 2C_6H_5COCH_2Br =$$
$$CH_3—CO—C(CH_2.CO.C_6H_5)_2—CO_2C_2H_5 + 2NaBr.$$

Verseift man den Acetessigester oder seine Substitutionsprodd., so tritt je nach den Versuchsbedingungen vorwiegend die sogenannte Säurespaltung oder die Ketonspaltung ein. Letztere konnte bei dem neuen Triketoderivat nicht bewerkstelligt werden, dagegen verläuft die Säurespaltung glatt unter Bildung von Diphenacylessigsäure und Essigsäure:

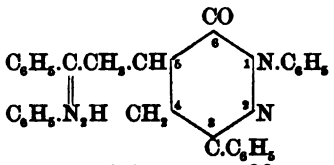
$$CH_3—CO—C(CH_2COC_6H_5)_2—CO_2C_2H_5 + 2KHO =$$
$$CH_3COOK + C_2H_5OH + (C_6H_5COCH_2)_2=CH.COOK.$$

Der *Diphenacylacetessigäther*, $C_2H_5O.C.(C_8H_7O)_2.CO_2C_2H_5$, schmilzt bei 82—83° und krystallisiert nach den Bestimmungen von OEBBECKE monosymmetrisch. Behandelt man denselben mit Phenylhydrazin, so verbindet er sich mit 2 Mol. unter Austritt zweier Mol. W. zu dem *Dihydrazon*, $C_{34}H_{34}N_4O_2$, welches ziemlich leichtzersetzlicher Natur ist, sein F. liegt zwischen 88—92°. Durch Behandlung mit Hydr-

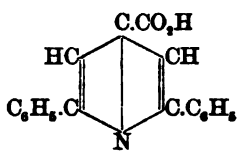
oxylamin entstehen je nachdem das Mono-, Di- und Trioxim, $C_{22}H_{23}NO_5$, $C_{22}H_{24}N_2O_5$ und $C_{22}H_{25}N_3O_5$, welche in ihren Eigenschaften so ähnlich sind, daſs sie nur durch die Analyse unterschieden werden können, auch die F. sind nur wenig verschieden, für das Mono- und Dioxim 61—63°, für das Trioxim 66—68°.

Durch Verseifung mit alkohol. Kali erhält man aus dem Diphenacylacetessigäther die *Diphenacylessigsäure*, $C_{18}H_{16}O_4$, seidenglänzende Nadeln, welche bei 132—133° schmelzen. Behufs Identifizierung wurde die Säure in das von PAAL und KUES (B. **19**. 3144) beschriebene Hydrazon übergeführt, und dieses zeigte genau den angegebenen F. von 164—166°. PAAL und KUES schrieben dem Hydrazon folgende Konstitutionsformel (I) zu. Nach der neueren Nomenklatur wäre dieser Körper, der sich vom Pyridazin ableitet, als *Phenylhydrazon* des (1,3)-*Diphenyl*-(5)-*phenacyl*-(6)-*pyridazons* zu bezeichnen. Durch Erhitzen der Diphenacylessigsäure mit alkohol. $NH_3$ geht dieselbe in $\alpha\alpha_1$-Diphenylpyridin-$\gamma$-carbonsäure (II) über:

I



II

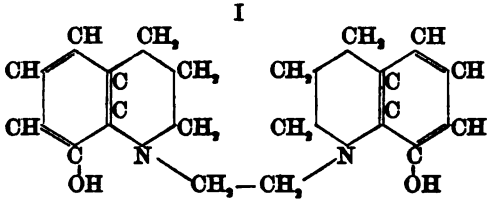


Wie PAAL und STRASSER (**88**. 39) gezeigt haben, liefern Diphenacylmalonsäure und Diphenacylessigsäure mit $NH_3$ je nach den Versuchsbedingungen Pyridin-, Dihydropyridin- und Piperidinderivate. Es schien wahrscheinlich, daſs der Diphenacylacetessigester ebenfalls einer solchen Umbildung fähig sei. Vff. hofften auf diesem Wege zu einem $\alpha\alpha_1$-Diphenyl-$\gamma$-acetyldihydropyridin-$\gamma$-carbonsäureäther zu gelangen. Der Vers. konnte aus Mangel an Materal nicht ganz zu Ende geführt werden, indes wurden zwei Substanzen erhalten, von denen die eine das Amid, die andere der Äther der erwähnten Säure zu sein schien.

Bei der Verseifung des Phenacylacetessigäthers tritt neben dem Triketonester als Hauptprod. noch eine zweite Substanz auf, welche kleine, fettig anzufühlende und bei 153° schmelzende Nadeln bildet, und deren Zus. $C_{16}H_{13}BrO$ war. Die Substanz reagiert weder mit Phenylhydrazin, noch mit Hydroxylamin und enthält demnach das O-Atom wahrscheinlich in ätherartiger Bindung. Gegen Reduktionsmittel erwies sich der Körper recht beständig. An der Bildung dieser Substanz scheint das Bromacetophenon allein beteiligt zu sein. Vff. denken sich diesen Nebenprozeſs nach folgender Gleichung verlaufend: $2C_6H_5COCH_2Br + H_2 = C_{16}H_{13}BrO + H_2O + HBr$. (B. **22**. 3225—32. 13/1. Erlangen, chem. Inst. d. Univ.) SACHSSE.

**Charles A. Kohn**, *Bemerkung über die erste dem Chinin isomere, synthetisch dargestellte Base.* Nicht das von WALLACH und OTTO (**89**. II. 976) dargestellte Pinolnitrol-$\beta$-naphtylamin, $C_{10}H_{16}O.NO.NHC_{10}H_7$, ist die erste dem Chinin isomere, synthetisch dargestellte Base, sondern das vom Vf. 1886 (**86**. 673) bereitete $\alpha$-1[1]-Hydroxytetrahydroäthylenchinolin der Konstitution I, welches dem Chinin deshalb näher steht, weil sie wie dieses den Chinolinring enthält. (JSI. **8**. 959—60. Liverpool Sektion 4/12. 89.) BODLÄNDER.

I



**R. Dürkopf**, *Über Belladonnin.* (Vorläufige Mitteilung.) Als Belladonnin werden die eingeengten Mutterlaugen des Atropins bezeichnet. Vf. digerierte dasselbe in

saurer Lsg. mit Ä. und Chlf., um die K-Wasserstoffe u. s. w. zu entfernen, spaltete dann das Atropin in Tropin und Tropasäure, während Hyoscin und eigentliches Belladonnin unverändert bleibt. Vom Hyoscin wurde das bei 200° schm. Golddoppelsalz dargestellt. (B. **22**. 3184—85. Kiel 6/12. 89.) BODLÄNDER.

**Haycraft** und **Duggan**, *Gerinnung von Eiweifs, Serumalbumin, Vitellin und Serumglobulin durch Hitze.* Vff. haben die verschiedenen Faktoren systematisch studiert, welche die Gerinnung der genannten Eiweifsgattungen bestimmen. Diese Faktoren sind: die Geschwindigkeit der Temperaturzunahme der Lsgg., die Konzentration, die Rk. der Lsgg. und Gegenwart von Salzen. Die Bildung der Koagula nimmt eine nicht zu vernachlässigende Zeit in Anspruch, besonders in verdünnten Lösungen, so dafs man Gefahr läuft, falls man die Temperatur rasch steigert, eine höhere Temperatur abzulesen als der wahren Gerinnungstemperatur entspricht. In bezug auf die Konzentration fanden Vff., dafs Albumine und Globuline, welche unter natürlichen Bedingungen in einer tierischen Flüssigkeit vorkommen, eine um so höhere Temperatur zur Ausfällung erfordern, je geringer ihre Konzentration ist. Durch Steigerung der Verdünnung kann schliefslich jede Gerinnung verhindert werden. Ein grofser Prozentsatz Salze erhöht die Gerinnungstemperatur, ein anderer setzt dieselbe herab. So erhöht eine geringe Quantität Kochsalz die Gerinnungstemperatur von Vitellin und Serumglobulin, während gröfsere Mengen dieselben herabsetzen. Eiweifs in konz. Salzlösung, z. B. Magnesiumsulfat, gerinnt schon bei niedriger Temperatur, wenn ein zweites Salz, das für sich allein die Gerinnungstemperatur erhöhen würde, zugesetzt wird. Demnach macht ein Salz, welches die Gerinnungstemperatur in bedeutendem Grade erhöht, die gegenteilige Wirkung, wenn die betreffende Eiweifslösung schon mit einem anderen Salze gesättigt ist. Magnesiumsulfat erhöht die fragliche Temperatur von Eiereiweifs, Serumalbumin und Vitellin mit steigender, bis zur Sättigung reichende Konzentration. Beim Serumglobulin aber tritt die Erhöhung der Temperatur nur bis zu einem gewissen Konzentrationsgrade ein, über diesen hinaus setzt das genannte Salz dieselbe herab. Kochsalz hat beim Eiereiweifs nur geringen, und zwar erhöhenden Einfluſs auf die Gerinnungstemperatur. Wenn das Eiweifs aber sehr verdünnt und schwer fällbar ist, so wird dieselbe herabgesetzt. Die Temperatur für Vitellin, Serumalbumin und Serumglobulin wird durch Zusatz von Kochsalz erhöht, ausgenommen, man nähert sich schon der Sättigung. In diesem Falle wird sie erniedrigt.

HALLIBURTON hat durch fraktionierte Fällung mittels Erwärmung drei verschiedene Proteïne aus Serumalbumin dargestellt, CORIN u. BÉRARD (**90**. I. 126) zerfällten sogar das Eiweifs in fünf verschiedene Eiweifskörper. Vff. sind der Ansicht, dafs die Fällungsmethode dieser Autoren nicht zweckmäfsig ist, denn wenn irgend ein Eiweifskörper zu gerinnen beginnt, so hat der noch gelöste Rest eine geringere Konzentration und gerinnt deshalb erst bei höherer Temperatur. Überdies fällt ihm mehr Alkali zu, und auch dies erhöht seine Gerinnungstemperatur. Deshalb hört die Koagulation auf, bevor alles Eiweifs ausgeschieden ist. Es ist möglich, auf diese Weise eine beliebige Anzahl von Fällungen zu Stande zu bringen. Die Methode ist nur anwendbar, wenn die Lsg. stets durch Zusatz von Säure auf dem gleichen Grade der Acidität erhalten wird, und bei der vorhandenen Konzentration der Fl. die Gerinnungstemperatur der verdünnteren Lsg. des einen Eiweifskörpers niedriger ist als die des anderen. (CPh. 1889. 473—75. 21/12. Edinburgh. Physiol. Laboratorium der Universität.) SACHSSE.

## Mineralogische und geologische Chemie.

**A. Michel-Levy**, *Optische Eigentümlichkeiten der pleochroitischen Höfe.* Die Erscheinung der pleochroitischen Höfe, welche sich mit grofser Konstanz um gewisse

mikroskopische Einschlüsse bestimmter Mineralien einstellen, ist schon mehrfach untersucht worden. Bekanntlich besitzen die weiteste Verbreitung die pleochroitischen Höfe um die Zirkone in den Biotiten der Granite und Gneise, an denen man besonders gut, was die Orientierung des Pleochroismus und der Absorption des Lichtes betrifft, erkennen kann, daſs dieselbe eine übereinstimmende ist im Biotit und der Aureole. Pleochroitische Höfe trifft man noch und besonders schön um Dumortierit in dem Cordierit von Twedestrand (aber auch sonst noch in den Cordieriten), sowie um Allanit in den Biotiten gewisser Granite. Vf. sah sie sogar um Apatit im Glimmer und grüner Hornblende (Lativellet, Pallet bei Clisson). Im Cordierit sind die Aureolen gelb nach c, farblos nach a oder b; solche in weiſsem Glimmer sollen dagegen umgekehrt braungelb nach a und b, farblos nach c erscheinen. COHEN's eingehende Unters. über diesen Gegenstand haben bekanntlich zu dem Resultate geführt (**88.** 903), daſs das Pigment der Höfe jedenfalls organischen Ursprunges sein müsse; auch ROSENBUSCH vertritt diese Ansicht; während dagegen Vf. bereits früher eine anorganische Natur des Pigmentes annahm. Derselbe hat den Gegenstand noch weiter verfolgt und besonders eingehend optisch geprüft. Da hat sich denn das interessante Resultat ergeben, daſs die Doppelbrechung des Minerales im Bereiche der Höfe eine andere, und zwar zuweilen um die Hälfte bis ein Drittel geringere ist, als auſserhalb der Höfe, während im übrigen optische Störungen sich kaum nachweisen lassen, z. B. keine solchen der Interferenzfigur und keine Änderung des Winkels der optischen Axen und der Lage der Elastizitätsaxen. Dieses Verhalten zeigten insbesondere Cordierite von Twedestrand, Billiers (Bretagne), Ternant (Puy-de-Dôme), Lyonnais, Pilate. Die besonders schönen Höfe in dem Cordierit von Billiers zeigen noch insofern eine eigenartige Anordnung, als der peripherische Teil die intensivste Färbung und niedrigste Doppelbrechung zeigt; erstere verblaſst allmählich nach dem das Zentrum bildenden Zirkon, und damit nimmt letztere den normalen Wert an. In allen anderen Fällen, wie in der Hornblende, im Biotit, Turmalin und weiſsen Glimmer, steigt die Doppelbrechung in der Aureole. Beachtenswert ist noch, daſs die pleochroitischen Höfe auf die erwähnten älteren krystallinen Gesteine (Granite, Gneise, Amphibolite etc.) beschränkt erscheinen, während sie jünger vulkanischen Gesteinen zu fehlen scheinen. (Cr. **109.** 973—76. [23/12.* 89.].) SAUER.

**C. A. F. Molengraaff,** *Studien am Quarz II.* (Mit einer Tafel und einem Holzschnitte.) Der erste Teil der Arbeit (ZKr. **14.** 173—201) war Ätzverss. gewidmet und führte zu dem Resultate, daſs wss. Legg. von kohlensauren Alkalien wohl im stande sind, Quarz anzugreifen und zu ätzen, und daſs in der Natur die Ätzungen höchst wahrscheinlich von den im Bodenwasser vorhandenen Alkalicarbonaten herrühren. Auf solche natürliche Ätzungen sind die regelmäſsigen Vertiefungen auf den Flächen der Quarzkrystalle, sowie die mit denselben zusammen auftretenden Rundungen der Kanten zu beziehen. Der zweite Teil bringt auſser einigen Korrekturen der im ersten Teile enthaltenen Spezialunterss. eine Schilderung der natürlichen Ätzungen der Quarzkrystalle von einigen bekannteren Lokalitäten und schlieſst mit den Endresultaten, 1. daſs der Quarz trapezoedrisch-tetartoedrisch krystallisiert unter ausnahmsloser Geltung aller ROSE'schen Gesetze über das Auftreten der Formen an rechts- und linksdrehenden Krystallen; 2. daſs die Krystalle, welche diesen Gesetzen nicht zu gehorchen scheinen, in den häufigsten Fällen in der Natur geätzt sind, und 3. daſs alle sonst versuchten Deutungen solcher Flächen nicht haltbar sind. (ZKr. **17.** 137—76. 25/10. 89. Amsterdam.) NIES.

**Emil Pfeifer,** *Vorkommen von Schwefelwasserstoff und Schwefel im Staſsfurter Salzlager.* An der Berührungsfläche zwischen Salzthon und Steinsalz findet man ersteren in Mächtigkeit eines Meters mit fingerdicken Schnüren krystallisierten Schwefels durchsetzt. Dieser Schwefel stammt offenbar aus Pflanzenresten des Salzmeeres, welche bei ihrer Zers. in Berührung mit dem Anhydrid diesen unter Bildung

von S und $H_2S$ zerlegten, während das frei gewordene CaO sich mit dem $MgCl_2$ in MgO u. $CaCl_2$ umsetzte. Die freie MgO ist im Salzthone nachgewiesen. Der Schwefel u. $H_2S$ haben also denselben Ursprung wie die Kohlenwasserstoffe des Steinsalzes. Einen (auch durch die Zeitungen bekannt gewordenen) Unglücksfall durch $H_2S$ in Staſsfurt schildert Vf. näher, wobei er den Arbeitern empfiehlt, sich einen mit Eisenvitriollösung getränkten Schwamm vor Mund und Nase zu binden, vielleicht auch hier und da mit einer derartigen Lsg. zu gurgeln. Als Gegenmittel gegen die eingetretene Vergiftung durch $H_2S$ empfiehlt Vf., 95grädigen A. mittels eines Verstäubungsapparates in den Mund zu blasen, was auch bei Erstickung durch $CO_2$ helfen soll. Bei einer Vergiftung durch Schwefelwasserstoff-Schwefelbariumlösung gab Vf. dem Betreffenden auf einmal eine Lsg. von 3 g Eisenvitriol mit einer geringen Dosis Brechweinstein, worauf durch FeS schwarz gefärbte Massen erbrochen wurden, und endlich Genesung eintrat. (Ar. **227**. 1134—37. Dezember. 89.) SACHSSE.

**A. Luedecke**, *Über groſse Glauberitkrystalle von Leopoldshall bei Staſsfurt.* Die aus 0P. —P gebildeten Krystalle sind 8 zu 5 zu 3 cm groſs und zeigen bei oberflächlichen Messungen genügende Übereinstimmung mit den sonstigen Winkelangaben für Glauberit. Eine innige Verwechselung mit Steinsalz verhindert, zur chemischen Unters. reines Material zu gewinnen, und so ergab eine im Laboratorium des Leopoldshaller Werkes ausgeführte Analyse 42,82% $CaSO_4$, 44,68% $Na_2SO_4$ u. 12,45% NaCl. (ZHa. [4.] **8**. 325. 15/10. 89. Halle.) NIES.

**C. Napier Hake**, *Bericht über einen Boraxsee in Californien.* Zwischen der Sierra Nevada und den Rocky Mountains liegt ein groſses, wasserarmes Becken, in welchem sich zahlreiche salzreiche Moräste befinden; dieselben enthalten Natriumcarbonat und -sulfat, Aluminium- und Magnesiumsulfat, Borax und Calciumborat, Gips und andere Substanzen. Das Becken ist mit den Trümmern vulkanischer Gesteine bedeckt, die sich zur Regenzeit oberflächlich zersetzen und von den Bächen ausgelaugt werden; die Bäche trocknen bei der während des grössten Teils des Jahres herrschenden Trockenheit ein und hinterlassen Salzinkrustationen von 1 Fuſs bis 18 Zoll Dicke, die von Regengüssen gel. und in die sog. Salzseen, eigentlich nur Moräste, übergeführt werden. Einige dieser Seen werden auf Borax ausgebeutet. Der vom Vf. beschriebene liegt 450 englische Meilen südöstlich von San Francisco, 1700 Fuſs über dem Meere und hat eine Ausdehnung von etwa 100 englischen Quadratmeilen. Der gröſste Teil des Sees ist mit einer harten Salzinkrustation von wenigen Zoll bis mehreren Fuſs Dicke überzogen. Darunter liegt ein schwarzer, an Eisensulfid, Salzlösung und Schwefelwasserstoff reicher Schlamm von unbestimmter Tiefe. Der See enthält Kochsalz, Natriumcarbonat und -bicarbonat, Borax, Natrium- und Magnesiumsulfat, Ammonsalze und Spuren von Brom und Kali, kein Jod. In kleinen hexagonalen Krystallen kommt dort ein vom Vf. *Hanksit* genanntes neues Mineral der Zus. $4Na_2SO_4.Na_2CO_3$ vor. Die Salzinkrustationen des gröſsten Teils des Sees bestehen aus Kochsalz, die eines anderen Teiles aus Natriumbicarbonat, das dort durch eine Art natürlichen Ammoniaksodaprozesses entstanden sein muſs, da Ammoniak-Kochsalz und $CO_2$ reichlich vorhanden sind. Der niedrigst gelegene Teil des „Salzsees" enthält Borax. In der Mitte dieses Teiles befindet sich eine fast immer mit W. von 1 Zoll bis 1 Fuſs Tiefe bedeckte Stelle. Unter dem W. liegt ein Schlamm, in dem sich zahlreiche Krystallnester von mehreren Fuſs Dicke befinden; dieselben bestehen aus Kochsalz, Soda und Borax. Dieses mit W. bedeckte Gebiet ist umgeben von einer trockenen, harten Kruste, die Natriumcarbonat und -sulfat und 1% Borax enthält. Darum zieht sich ein Absatz einer effloreszierenden Substanz, die aus 50% Sand, 16% Natriumsulfat, 12% Kochsalz, 10% Natriumcarbonat u. 12% Borax besteht. Wenn diese Schicht eine Dicke von einem Zoll hat, wird sie abgegraben und auf Borax verarbeitet; sie bildet sich immer von neuem, indem die gesättigte Salzlösung durch die innere Krystallzone dringt und durch die Sonnenhitze

ausgetrocknet wird; nach 3—4 Jahren hat sie die alte Dicke erreicht. Die Schicht enthält nach einem Wachstum von:

| | 6 Monaten | 2 Jahren | 3 Jahren | 4 Jahren |
|---|---|---|---|---|
| Sand | 58,0% | 55,4 | 52,4 | 53,3 |
| Natriumcarbonat | 5,2 | 5,0 | 8,1 | 8,0 |
| Natriumsulfat | 11,7 | 6,7 | 16,6 | 16,0 |
| Chlornatrium | 10,9 | 20,0 | 11,1 | 11,8 |
| Borax | 14,2 | 12,9 | 11,8 | 10,9. |

Der Sand wird durch die periodischen starken Westwinde hingeschafft und erleichtert, indem er die verdunstende Oberfläche vergröfsert, die Bildung der Schicht. Die Reindarstellung des Borax erfolgt durch wiederholte Umkrystallisierung aus h. W. Die Hauptschwierigkeiten der Gewinnung beruhen auf dem Mangel an Brennmaterial und Transportmitteln. Die übrigen Salze werden nicht gewonnen. (JSI. 8. 854—57; London Sektion [4/11.* 89.].) BODLÄNDER.

**H. A. Miers**, *Kalkspat aus der Umgegend von Egremont, Cumberland.* Die Arbeit ist rein krystallographischen Inhalts. Die bis 10 cm grofsen, in einen erdigen Roteisenstein eingebetteten Krystalle werden in 7 Typen unterschieden, von denen der letzte, herzförmige Zwillinge mit der Zwillingsebene 2R, sowohl an dem Fundorte, als auch im allgemeinen die seltenste Verwachsungsart ist. (MMag. 8. 149—53. 1/3. 89. [30/10. 88.*].) NIES.

**A. v. Elterlein**, *Ein neues Tiroler Kalkspatvorkommen.* (Mit einer Tafel.) Der Fundort ist die Höllensteinklamm des Floitenthales in der Zillerthalgruppe, und der Träger der Krystalle, welche mit Bergkrystall, Adular, Periklin, Apatit, Muskovit, Chlorit, Laumontit (meist pseudomorph nach Periklin), Titanit und etwas Epidot vergesellschaft sind, ein granitischer Muskovitgneis. Die älteste Bildung ist ein Gemenge von Quarz u. Periklin. Auf letzterem sitzt der Adular, fast ausnahmslos in Zwillingen nach dem Karlsbader Gesetz entwickelt. Als seltene Erscheinung wird noch registriert, dafs bei der herrschenden Chloritbedeckung gerade die Säulenflächen, welche sonst ebenfalls bedeckt zu sein pflegen, an dem vorliegenden Feldspat frei sind. Der Kalkspat ist entweder rhomboedrisch oder tafelförmig entwickelt. In letzterem Falle teils ohne randliche Fortwachsung, teils mit einer solchen. Die Häufigkeit des Rhomboeders liefs den Gedanken an Dolomit aufkommen: MUTHMANN's Analyse ergab aber für die Rhomboeder nur 1,93% $FeCO_3$ und blofs Spuren von Mg. Der Kern der Tafeln enthielt 0,31%, der Rand 0,66% $FeCO_3$ neben Spuren von Mg. Besondere Aufmerksamkeit verwendet die Arbeit auf die Fortwachsungserscheinungen, welche um einen hellen Kern herum einen milchigen und trüben Rand liefern, sowie der Erklärung der Entstehung eines Systems von sich unter 60° schneidenden Linien, welches auf 0R der meisten Krystalle entwickelt ist. Es wird diese Streifung nicht auf eingeschaltete Zwillingslamellen zurückgeführt, sondern auf rhomboedrische Ätzungsflächen, welche mitunter durch Bedeckung vermittels Chlorits u. Brauneisens besonders stark hervorgehoben sind. (ZKr. 17. 280—91. 31/12. 89. München.) NIES.

**E. S. Dana**, *Über das Bariumsulfat von Perkin's Mühle, Templeton, Provinz von Quebeck.* Es handelt sich um eine Kontrollunters. der Angaben von LACROIX (89. II. 164) über einen monoklinen Schwerspat, dem derselbe den Namen *Michellevyt* gegeben hatte. Nach dem Nachweis, dafs sich seine Unterss. auf genau das gleiche Material beziehen, welches auch LACROIX vorlag, zeigt der Vf. zunächst, dafs es sich bei den optischen Rkk. um keine Abweichungen vom normalen Bariumsulfat handle. Sodann wird die eigentümliche Spaltbarkeit mit dem Perlmutterglanz besprochen, welche nach LACROIX als der Fläche 100 folgend aufgefafst wird, während sie auf rhombischen Schwerspat bezogen, als prismatisch, parallel zu zwei Flächen auftreten müfste. DANA weist nach, dafs das letztere mitunter eintritt, dafs ferner der Glanz auf fremde Einschlüsse zurückführbar ist, und dafs endlich sich diese

fremden Gäste vermutlich auf sekundären Druckflächen eingestellt haben, daſs also einem Drucke und nicht ursprünglich vorhandener Spaltbarkeit die als monoklin gedeutete Trennungsfläche ihre Entstehung verdankt. So kommt Dana zu dem Endresultate, daſs die untersuchten Exemplare gewöhnlicher Schwerspat sind, und daſs die Existenz eines monoklinen Bariumsulfates anzuzweifeln ist. (Sil. [3.] **39**. 61—65. 1/1.) Nies.

**G. F. Becker**, *Kurze Notiz über neue Mineralspezies. Redingtonit und Knoxvillit* sind zwei Chromsulfathydrate, welche sich in einer Tiefe von 45 m auf der Redingtongrube zu Knoxville, Distrikt Californien, vorfanden und vermutlich durch die Einw. von Soltfataragasen auf Chromeisen entstanden sind. Die erst genannte Substanz ist blaſs purpurrot, faserig und nach einigen optischen Rkk. vermutlich triklin. Eine qualitative Unters. lieferte neben Chrom auch etwas Aluminium und Eisen. Ihm aufsitzend kommt der Knoxvillit in rhombischen Tafeln von 102° und mit einer basischen Spaltbarkeit vor, nach der chemischen Unters. weniger W. enthaltend, als der Redingtonit, welcher durch Erhitzen in ihn übergeführt werden kann. — *Napalith* wird ein fossiles Harz der Formel $C_5H_4$ genannt, welches mit Eisenkies und Millerit in porösem Quarze auf der Phönixgrube, Mayacmas Distrikt, Napa County, Californien, vorkommt. Es ist dunkel, rötlichbraun, nicht elastisch, hat muscheligen Busch und eine D. 1,02. Es schm. bei 46°, kocht bei 300° und giebt bei 130° ein farbloses, bei 350° ein dunkelrotes Öl ab. (Sil. [3.] **39**. 73—74. 1/1.) Nies.

**L. G. Eakins**, *Warrenit*. Dieser Name wird dem ersten der beiden **89**. I. 138 beschriebenen Sulfosalze aus Colorado mit der Formel $3(Pb.Fe)S.2Sb_2S_3$ gegeben. (Sil. [3.] **39**. 74—75. 1/1.) Nies.

**F. A. Genth**, *Beiträge zur Mineralogie*. (Nr. 44.) *Gadolinit*. Ein aus Burnett County, Texas, stammendes Stück wurde als Gadolinit erkannt, was zu einem Abbau des Materials führte, welcher Blöcke bis zu 3, ja über 5 kg im Gewicht lieferte (vgl. **90**. I. 281). Die zweiten Analysen beziehen sich auf ein Gadolinitvorkommen von Llano County, Texas.

| | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Ce_2O_3$ | $Di_2O_3$[1] | $Y_2O_3$[2] | MnO | FeO | BeO | MgO | CaO |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1a. | 22,87 | 0,28 | 2,65 | 5,22 | 44,35 | 0,22 | 13,69 | 9,24 | 0,07 | 0,64 |
| b. | 23,40 | 0,33 | 2,76 | 5,17 | 44,65 | n. bst. | 13,58 | 9,32 | 0,08 | 0,54 |
| 2a. | 22,80 | 0,31 | 2,66 | 5,01 | 44,45 | 0,18 | 12,93 | 9,19 | 0,11 | 0,71 |
| b. | 22,92 | 0,29 | 2,85 | 5,33 | 44,30 | n. bst. | 13,03 | 9,34 | n. bst. | 0,78 |

| | $Na_2O$ | $K_2O$ | Glühv. | Unl.[3] | Summe | D. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1a. | 0,20 | 0,15 | 0,72 | n. bst. | 100,30 | 4,201 |
| b. | n. bst. | n. bst. | n. bst. | n. bst. | — | — |
| 2a. | 0,23 | 0,12 | 0,79 | 0,93 | 100,42 | 4,254 |
| b. | n. bst. | n. bst. | n. bst. | 0,92 | — | — |

[1] Und $La_2O_3$. — [2] Und $Er_2O_3$. — [3] In verd. Schwefelsäure.

Als Verwitterungsprod. bildet sich auf dem Gadolinit ein bräunlich roter Körper, auf den sich die unten gegebene Analyse bezieht, und der weiter in eine rötlich- oder gelblichbraune, erdige Substanz übergeht. Auf den Spalten findet sich noch, was aber nur durch eine qualitative Analyse bewiesen werden konnte, *Tengerit* (Yttriumcarbonat).

| Glühv. | Quarz | $SiO_2$ | X[1] | $Fe_2O_3$ | BeO | MnO | CaO | D. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 9,30 | 1,03 | 22,11 | 39,20 | 14,53 | 6,03 | 0,22 | 5,58 | 3,592. |

[1] $Ce_2O_3$, $Di_2O_3$, $La_2O_3$, $Y_2O_3$. $Er_2O_3$.

2. *Kakoklasit* hatte 1883 H. C. Lewis ein in blauem Kalkspat eingewachsenes Mineral von Wakefield, Ottawa County, Quebeck, Canada, nach dem Mangel jeglicher Spaltbarkeit genannt. Nach den Unterss. des Vf.'s handelt es sich bei dem Material, welches in dem Skapolith sehr ähnlichen Formen, aber mit abgerundeten Kanten vorkommt, um ein Gemenge von Quarz, Apatit, Kalkspat u. mehreren in ihrer Zus.

wechselnden Silikaten, vermutlich also nur um ein Zersetzungsprod. des Skapoliths. Zwei Krystalle kamen zur Unters., von denen der 1. 23,04%, der 2. 11,84% Quarz enthielt. a. Sind die direkten Analysenresultate, b. die korrigierten Werte nach Abzug des Quarzes, der Phosphorsäure als Apatit und der Kohlensäure als Kalkspat:

| | $H_2O$ | $CO_2$ | $SiO_2$ | $P_2O_5$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | MgO | CaO | $Na_2O$ | $K_2O$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1a. | 1,04 | 6,73 | 31,52 | 2,19 | 17,34 | 0,51 | Spur | 40,95 | Spur | Spur |
| b. | 1,83 | — | 14,89 | — | 30,45 | 0,90 | — | 51,93 | — | — |
| 2a. | 2,28 | 4,25 | 32,67 | 3,36 | 19,63 | 0,39 | 0,49 | 36,38 | 0,31 | 0,20 |
| b. | 3,22 | — | 29,67 | — | 27,68 | 0,55 | 0,69 | 37,47 | 0,44 | 0,28. |

Summen: 1a. 100,28; 1b. 100; 2a. 99,96; 2b. 100. D.: 1. 3,337; 2. 3,222.

3. *Monazit* kam in einer rötlich braunen, undeutlich spaltbaren Varietät von der Glimmergrube Villeneuve, Ottawa County, Quebeck, Canada, zur Unters.:

| $H_2O$ | $SiO_2$ | $ThO_2$ | $P_2O_5$ | $Fe_2O_3$ | $Ce_2O_3$ | $La_2O_3$[1] | $Y_2O_3$[2] | MgO | CaO |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,78 | 0,91 | 12,60 | 26,86 | 1,07 | 24,80 | 26,41 | 4,76 | 0,04 | 1,54. |

[1] Und $Di_2O_3$. — [2] Und $Er_2O_3$.

Summe 99,77. — D. 5,233.

(Sil. [3.] **38**. 198—203. 1/9. [29/4.] 89. Philadelphia. Chem. Lab.) NIES.

**F. A. Genth**, *Beiträge zur Mineralogie.* (Nr. 46. [NB. Nr. 45 fehlt. Ref.].) *Über ein neues Vorkommen von Korund.* Der Fundort ist ein Ausläufer des Bull Mountain unweit Stuart, Patrick County, Virginia, und zwar läuft der Bull Mountain dem Blue Ridge parallel. Die Gesteine des Gebirgszuges sind Glimmerschiefer, Talkglimmerschiefer, Chloritschiefer und Dachschiefer; sie werden von granitischen Gängen, in deren Nähe die Talkschiefer Granat und Magneteisen führend werden, durchschnitten. Der Korund, der mit seinen begleitenden Mineralien oberflächlich gefunden wurde, entstammt vermutlich diesen Gängen, während Serpentin oder Olivinfels sich nicht nachweisen liefsen. Von *Korund* selbst wurde nur wenig aufgefunden, doch rief derselbe den Eindruck hervor, dafs er nur Reste darstellte, welche bei der Umwandelung in andere Substanzen übrig geblieben seien, wie denn auch die übrigen Mineralien mit mkr. kleinen Korundkörnern durchspickt waren. Das gröfste Stück war 2,5 cm grofs in einem hexagonalen Prisma (oder vielleicht sehr spitzer Pyramide) krystallisiert. Die Farbe ist tief blau.

*Andalusit*, als Prod. der Zers. des Korunds bis jetzt noch nicht beobachtet, kommt in 2 zu 4 cm grofsen Krystallen vor, mit einer Haut von Muskovit bekleidet. Gröfsere Stücke, bis 8 cm grofs, sind mit Muskovit, Cyanit, gelegentlich auch Quarz durchspickt. Analysiert wurden vom Vf. eine grauweifse Varietät (Nr. 1), von J. S. DE BENNEVILLE eine rötlichweifse (Nr. 2 und 3).

| | Glühv. | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | MgO | Korund | Summe | D. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 1,80 | 36,98 | 60,50 | | 0,10 | 1,12 | 100,50 | 3,154 |
| 2. | 1,97 | 36,36 | 61,00 | 0,72 | — | Spur | 100,05 | 3,151. |
| 3. | 2,42 | 36,22 | 60,76 | 0,88 | — | Spur | 100,28 | |

*Cyanit und Rhäticit* bilden bis 8 cm grofse Pseudomorphosen nach Andalusit; beigemengt ist etwas Quarz und Muskovit, sowie Korund in kleinen Körnern. Der Rhäticit ist von beiden die häufigere Varietät.

In dem *Muskovit*, welcher fast alle die genannten Mineralien begleitet, wurden 9,23% $K_2O$, 0,87% $Na_2O$ und 6,49% Glühverlust gefunden. Das Material, in welches mitunter der Andalusit umgewandelt ist, besteht, wie die folgenden Analysen zeigen, von denen Nr. 1 von J. S. DE BENNEVILLE, Nr. 2 von GENTH herrührt, aus einem Gemenge verschiedener Glimmer, unter ihnen vorwaltend *Margarit*:

| | Glühv. | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | CaO | $Na_2O$ | $K_2O$ | Korund | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 5,56 | 33,38 | 46,49 | 1,43 | 6,02 | 2,47 | 2,33 | 1,70 | 99,38 |
| 2. | 5,40 | 35,79 | 45,95 | 1,03 | 5,49 | 2,27 | 2,82 | 2,07 | 100,82. |

*Chloritoid*, der häufige Begleiter des Korunds an anderen Fundorten, ist auch hier vorhanden und bildet mitunter einen Mantel um einen blauen Korundkern. Analysen ergaben:

| | Glühv. | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | FeO | MnO | MgO | CaO | $Na_2O$ | $K_2O$ | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 6,64 | 25,03 | 39,75 | 22,92 | 1,30 | 3,32 | 0,21 | 0,07 | 0,07 | 99,31 |
| 2. | 6,58 | 25,53 | 39,23 | n. bst. | 1,14 | 3,32 | n. bst. | n. bst. | n. bst. | —. |

Unter ganz ähnlichen Verhältnissen kommt Korund noch an einer anderen Stelle in der Nähe, sowie zu Hunting Creek, nördlich von Statesville, Nordcarolina, vor. (Sil. [3.] **39**. 47—50. 1/1. [16/11. 89.] Philadelphia. Chem. Lab.) NIES.

**F. A. Genth**, *Jarosit aus Utah*. Kleine (0,1—1 mm) Krystalle, welche in einem kieseligen Brauneisen eingewachsen u. von einem Mineral, vermutlich einem basischen Ferrisulfat begleitet, auf der Mammothgrube, Tinticdistrikt, Utah vorkamen, wurden von S. L. PENFIELD als Rhomboeder bestimmt mit dem Winkel = 88° 27′; daneben liefsen sich noch 0R und —2R konstatieren. Von den Analysen bezieht sich Nr. 1 auf Krystallfragmente, welche von dem anhängenden Brauneisen fast rein waren, Nr. 2 auf etwas gröfsere Krystalle:

| | $SiO_2$ | $Fe_2O_3$ | $Na_2$ | $K_2O$ | $SO_3$ | $H_2O$ | Summe | D. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 0,08 | 50,41 | 9,23 | | 29,60 | 10,68 | 100 | 3,163 |
| II. | 0,29 | 51,16 | 0,23 | 9,05 | 28,93 | 10,24 | 100 | — |

(Sil. [3.] **39**. 73. 1/1. [13/10. 89.] Philadelphia. Chem. Lab.) NIES.

**W. E. Hidden u. J. B. Mackintosh**, *Beschreibung einiger Yttrium u. Thorium enthaltender Mineralien von Llano County, Texas*. Der früher für Samarskit gehaltene und erst später richtig bezeichnete Gadolinit wurde unter den Mineralien der genannten Lagerstätte, welche 8 km südlich von Bluffton am westlichen Ufer des Colorado gelegen ist, zuerst entdeckt. Quarzgänge durchsetzen einen grobkörnigen Granit und beherbergen namentlich an denjenigen Stellen, an denen sie sich aufblähen, die grofsen Mengen der interessanten Mineralien. Diese mineralischen Vorkommnisse werden von den Vff. des einzelnen besprochen. *Quarz* kommt meist nur derb, selten als Rauchquarz krystallisiert vor. — *Hyalit* bedeckt in Tropfenform mitunter Quarz und Orthoklas. — *Orthoklas* kommt derb und in sehr mannigfaltig gestalteten Krystallen vor, letztere bisweilen bis 0,3 m und darüber grofs; *Albit* ist dagegen selten. — Von Glimmern ist einer, vermutlich *Biotit*, häufig, *Muskovit* dagegen selten: eine genauere Untersuchung beider steht noch aus. — *Magneteisen* ist häufig, bald derb, bald krystallisiert, ebenso *Martit*. — Vom *Gadolinit* wurden grofse Massen aufgefunden, zweimal solche von 7 kg, aber auch von 21 und 30 kg. Die Krystalle sind von einem deutlichen monoklinen Typus in der Richtung der Hauptaxe verlängert (einmal wurde ein 25 cm langer Krystall gefunden), aber nur selten und auch da nur unvollkommen meſsbar. Für den Säulenwinkel wurden zwischen 115 und 117,5° schwankende Werte, für die Neigung der Basis 90—91° gefunden; D. 4,201—4,254. — *Yttrialith*, ein neues Thorium-Yttriumsilikat. Das Mineral kommt teils als Überzug über Gadolinit, teils aber auch in gröfseren selbständigen Massen (im Gewichte bis zu 5 kg) vor; obgleich keine entwickelten Krystalle beobachtet wurden, sind doch die Vff. geneigt, ein rhombisches System anzunehmen. Namentlich das höhere spez. Gew. (D. 4,575) unterscheidet das Mineral vom Gadolinit; vor dem Lötrohr dekrepitiert es. Die folgende Analyse läfst sich unter der Annahme einer Vertretung von $R_2O_3$ durch äquivalentes RO,$RO_2$ und $RO_3$ auf die einfache Formel $R_2O_3.2SiO_2$ beziehen. Was in der Analyse mit A, B, C und D bezeichnet ist, sind verschiedene Niederschläge der Yttererden, wie sie nach einander durch wiederholtes Fällen mittels Natriumsulfats erhalten wurden. Für jede der einzelnen Fraktionen wurde das Atomgewicht bestimmt und ein Anwachsen desselben gefunden, nämlich für A = 110,3; B = 110,53; C = 114,9; D = 120.

| $SiO_2$ | PbO | $ThO_2$ | MnO | FeO | CaO | $Al_2O_3$ | $Ce_2O_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 29,17 | 0,84 | 12,00 | 0,77 | 2,89 | 0,60 | 0,55 | 1,86 |
| A. | B. | C. | D. | $(La,Di)_2O_3$ | $UO_2$ | Glühv. | Summe |
| 22,67 | 5,30 | 4,50 | 14,03 | 2,94 | 0,83 | 0,79 | 99,754. |

*Thorogummit*, ein Uraniumthoriumsilikathydrat. Nach den Resultaten der unten gegebenen Analyse wird dem Mineral die Formel $UO_2$, $3ThO_2$, $3SiO_2$, $6H_2O$ zugeschrieben. Es tritt mit Fergusonit u. Cyrtolith eng verknüpft auf, ist gewöhnlich derb, mitunter aber auch krystallisiert in dem Zirkon ähnlichen Formen. Die Analyse ergab:

| $SiO_2$ | $UO_2$ | $ThO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | X[1] | PbO | CaO | $H_2O$ | $P_2O_5$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 13,085 | 22,43 | 41,44 | 0,965 | 0,845 | 6,69 | 2,16 | 0,41 | 7,88 | 1,19. |

Summe = 98,352 (einschließlich 1,23% hygroskopisches W. — [1] $Ce_2O_3$ und $Y_2O_3$ mit dem Atomgewicht = 135.

*Nivenit*, ein Thoriumyttriumbleiuranathydrat. Ein seltenes, eng mit Fergusonit vergesellschaftetes Mineral, derb, vielleicht dem tesseralen Systeme zuzuzählen von der D. 8,01. Die Analyse ergab:

| $UO_3$ | $UO_2$ | $ThO_2$ | $Y_2O_3$[1] | $Fe_2O_3$ | PbO | Glühv. | Unl. | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 46,75 | 19,89 | 7,57 | 11,22 | 0,58 | 10,16 | 2,54 | 1,22 | 99,93. |

[1] Atomgewicht = 124,2.

Die aus dieser Analyse sich ergebende Formel vergleichen die Vff. mit denjenigen der verwandten Mineralien *Cleveit* und *Bröggerit*:

Bröggerit . . . $3RO.UO_3$
Cleveit . . . . $6RO.2UO_3$, $3H_2O$
Nivenit . . . . $9RO.4UO_3$, $3H_2O$.

*Fergusonit.* Von diesem Mineral, welches teils mit Cyrtolith und Thorogummit, teils aber auch allein im Orthoklas und Quarz eingewachsen vorkommt, wurden bis jetzt etwa 70 kg gesammelt, darunter eine zusammenhängende Masse von über 30 kg. Es sind Krystallfragmente mitunter 10—20 cm lang u. 1,5 cm breit von quadratischem Typus, zirkonähnlich, nur selten durch die Basis begrenzt. Alle untersuchten Proben erwiesen sich als wasserhaltig, doch in verschiedenem Grade, so daß die Vff. zweierlei Hydrate unterscheiden, die auch sonst in den Eigenschaften voneinander abweichen:

| | Formel: | D: | Härte: | nach der Erhitzung: |
|---|---|---|---|---|
| Monohydrat | $R_2Ta_2O_7(OH)_2$ | 5,67 | 6,5 | blaſs olivengrün, dekrepitiert. |
| Trihydrat | $R_2Ta_2O_5(OH)_6$ | 4,36—4,48 | 5 | lichtbraun, dekrepitiert nicht. |

Von den Analysen beziehen sich Nr. 1 auf das Monohydrat, Nr. 2 auf das Trihydrat.

| | $Ta_2O_5$ | $UO_3$ | $UO_2$ | $ThO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | A[1] | B[2] | PbO |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 46,27 | 1,54 | — | 3,38 | 0,09 | 0,98 | 23,95 | 18,38 | 1,43 |
| 2. | 42,79 | 3,12 | 3,93 | 0,83 | 0,85 | 3,75 | 31,36 | | 1,94 |

[1] Yttererden mit dem Atomgew. = 110,55. — [2] Yttererden mit dem Atomgew. = 113,3. —

| | ZnO | CaO | MgO | Glühv. | $H_2O$[1] | Fl | Summe | O[2] | Rest |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 0,24 | 0,10 | 0,04 | 1,98 | 0,04 | 0,91 | 99,33 | 0,38 | 98,95 |
| 2. | — | 2,74 | — | 7,57 | 0,62 | 0,502 | 100,002 | 0,206 | 99,796. |

[1] Bei 110°. — [2] Dem Fe äquivalente Menge.

Von *Allanit*, dessen D. zu 3,488 bestimmt wurde, sind nur geringere Mengen, im ganzen etwa 10 kg aufgefunden worden. — *Molybdänglanz* ist sehr selten; dagegen fand sich etwas häufiger ein Mineral in Pseudomorphosen nach Molybdänglanz, welches nach den Resultaten der qualitativen Analyse als *Molybdänocker* erkannt wurde. D. 4,004. — Nähere Unters. des *Cyrtoliths*, von dem sich derbe und im quadratischen System krystallisierte Massen in einem Gesamtgewicht von etwa 100 kg vorgefunden haben, wird vorbehalten; D. 3,652. — *Flußspat* kommt in gelbgrünen,

häufiger in dunkelroten Varietäten vor, welche beim Erhitzen grün phosphoreszieren. — *Gummit* tritt, abgesehen von dem obenerwähnten Thorogummit, auch noch in anderen Varietäten auf. — *Tengerit*, ein auf Rissen des Gadolinits und Yttrialiths vorkommendes Carbonat ist noch nicht in zur Unters. hinreichenden Mengen vorgefunden worden. Endlich wird der gasigen Beimengungen Erwähnung gethan, welche sich namentlich bei dem Cyrtolith durch den bituminösen, von demjenigen des Schwefelwasserstoffes verschiedenen Geruch verraten, welcher beim Reiben und Zertrümmern entsteht. (Sil. [3] **38**. 474—86. 1/12. 89. New-Haven.) NIES.

**L. Bourgeois**, *Notiz über die Versuche der künstlichen Darstellung von Barytocalcit.* Unter Bezugnahme auf den Nachweis einer rhomboedrischen Modifikation des Barytocalcits (SJÖGREN und LUNDSTRÖM 1877, DES CLOIZEAUX 1881) erklärt der Vf., dafs auch die von ihm auf nassem und trockenem Wege erhaltenen Krystalle des Bariumcalciumsalzes rhomboedrische seien. Ebenso verhielten sich diejenigen des Strontiumcalciumsalzes. (BMfr. **12**. 464. 17/1. [Nov. 89.].) NIES.

**F. Gonnard**, *Über Krystalle, welche sich auf den Knochen menschlicher Leichname gebildet haben.* Bei Gräberöffnungen zu Solutré bei Mâcon, Dep. Saône et Loire, fanden sich auf den Knochen menschlicher Gerippe Krystalltafeln vor, welche sich bei der chemischen Prüfung als Calciumphosphat erwiesen. Ihre Bildung wird auf Auslaugung der in höher gelegenen Schichten sich vorfindenden Tierleichen und Wiederabsatz des Phosphates auf den Knochen der tieferen Schichten zurückgeführt. (BMfr. **12**. 464—65. 17/1. [1/11. 89.] Lyon.) NIES.

**W. E. Hidden** und **J. B. Mackintosh**, *Vorläufige Mitteilung über Eudialyt aus Arkansas.* Nach den Resultaten einer qual. Anal. und vorbehaltlich einer genaueren Untersuchung wird ein rosenrotes Mineral, welches sich in der Nähe von Magnet Cove, Arkansas, in einer harten, aus Feldspat und Hornblende bestehenden Matrix in Begleitung von Titanit vorfand, als Eudialyt bestimmt, da der Nachweis von $Na_2O$, CaO, $Fe_2O_3$ und $ZrO_2$ gelang. D. 2,893. In kleinen Höhlungen des mit gelblichem Saum versehenen Minerales sind kleine, nicht weiter untersuchbare, dunkelgrüne Krystalle enthalten. (Sil. [3.] **38**. 494. 1/12. 89. New-Haven.) NIES.

**R. Schneider**, *Über künstlichen Kupferwismutglanz.* Wie Vf. früher (**89**. I. 277) durch Einwirkung von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung auf Schwefelkalium-Schwefeleisen künstlichen Kupferkies erhalten hat, gelang es ihm auch, aus ammoniakalischer Kupferchlorürlösung und fein gepulvertem Kalium-Wismutsulfid, $K_2SBi_2S_3$, künstlichen Wismutglanz herzustellen. Allerdings wurde zunächst nicht alles Kalium durch Kupfer ersetzt, sondern es entstand ein Gem. aus $6(Cu_2SBi_2S_3)$ mit $\left.\begin{matrix}3K_2S\\3Cu_2S\end{matrix}\right\}2Bi_2S_3$ und $Bi_2O_3$, aus welchem durch Behandlung mit $HS_2$ haltiger HCl das Kalium entzogen u. indem das $Bi_2O_3$ in $Bi_2S_3$ verwandelt wurde, wobei die reine Verb. $Cu_2SBi_2S_3$ entstand. Wird das so entstehende Pulver unter Luftabschluſs geschmolzen, so entsteht beim Erstarren eine lichtgrauweiſse bis zinnweiſse Masse, die, fein zerrieben, wie Kupferwismutglanz ein fast rein schwarzes Pulver liefert. Auf den langsam erstarrten Stellen ist der Bruch krystallinisch strahlig bis krystallinisch blättrig; einzelne Drusen im Innern der M. sind mit kleinen, lebhaft metallglänzenden, dünn säulenförmigen, häufig längsgestreiften Krystallen bekleidet, die vom natürlichen Kupferwismutglanz kaum zu unterscheiden sind, aber noch nicht meſsbar erhalten wurden. $D^{15}$. 6,10, des natürlichen Kupferwismutglanzes nach FRENZEL 6,23—6,38; etwas härter als das natürliche Erz, aber wie dieses ziemlich leicht zerreiblich. Im Wasserstoffstrome erhitzt, verliert die M. genau $^3/_4$ ihres Schwefels, und es bleibt Wismut und Halbschwefelkupfer zurück. Danach kann kein Zweifel bestehen, dafs in dem Erz $Cu_2S$ und $Bi_2S_3$ die näheren Bestandteile sind; Vf. schreibt die Formel desselben $\underline{Cu_2—S—Bi_2\equiv S_3}$. Durch Zusammenschmelzen gleicher Moleküle von reinem

Kupferglanz und künstlichem Dreifach-Schwefelwismut wurde eine M. von gleichen Eigenschaften erhalten.

Durch Einwirkung einer h. Lsg. von Kupferchlorür in HCl auf Wismut,[1] Fällen mit $H_2S$, Trocknen u. Schmelzen hat Vf. 1866 eine dem Wittichenit (Kupferwismuterz) ganz ähnliche M. der Zus. $3Cu_2SBi_2S_3$ erhalten. Es besteht eine Analogie zwischen Kupferwismutglanz (Emplektit) und Kupferkies $Cu_2S \cdot Fe_2S_3$ einerseits, Kupferwismuterz und Buntkupfererz, $3Cu_2S.Fe_2S_3$, andererseits. (Jpr. [2] **40**. 564—72; Berlin.) BODLÄNDER.

**A. H. Chester**, *Ein Manganmagnesiummagneteisen.* Die etwa 6 mm grofsen Rhombendodekaeder liegen in einem gelbgrünen Serpentin von Neuseeland und ergaben nach einer von F. J. CAIRNS ausgeführten Anal. die Werte unter Nr. 1, welche unter Nr. 2 unter der Voraussetzung korrigiert sind, dafs der Gehalt von $SiO_2$ als Serpentin beigemengt ist, der dann mit einer entsprechenden Menge MgO in Abzug kam.

| | $Fe_2O_3$ | FeO | $Mn_2O_3$ | MnO | MgO | CaO | $SiO_2$ | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. gef. | 66,71 | 19,62 | 4,63[1] | | 7,15 | Spur | 2,38 | 100,49 |
| 2. ber. | 69,70 | 20,50 | 3,32 | 1,50 | 4,98 | — | — | 100. |

[1] $Mn_3O_4$. — D. 4,67.

(MMag. **8**. 125—26. 1/3. 89. [28/6. 88.*] New-York, Hamilton Coll.) NIES.

**W. Morrison**, *Elaterit aus dem Sandstein des Old Red in Rofsshire.* Der Körper findet sich im Craig-Schachte bei Dingwall, gemeinschaftlich mit Albertit, nur dafs der letztere nicht wie der Elaterit auf den Sandstein beschränkt ist, sondern auch in den unterteufenden und überlagernden Schichten vorkommt. Wie der Albertit ist er in Säuren, Alkalien und A. l., aber auch in Parraffinöl, eine Eigenschaft, welche er mit dem von den ägyptischen Einbalsamierern benutzten Erdpech teilt. In Ä. ist sowohl das ägyptische Harz, als der Elaterit von Dingwall unter Zurücklassung eines entzündbaren Restes l. Die Lsg. ist bei beiden im auffallenden Lichte dunkelgrün, im durchfallenden rötlichbraun; das ägyptische Harz zeigt zudem noch einen breiten Absorptionsstreifen in der Nähe der D-Linie, während der Elaterit von Derbyshire weder Dichroismus, noch Absorption zeigt. Bei der trockenen Destillation liefert der Elaterit von Dingwall ein entzündbares Öl, ein entzündbares Gas und W. Er schmilzt bei 140° und hinterläfst beim Verbrennen eine Asche, in der Eisenoxyd und Kalk nachweisbar ist. Eine Anal. des Körpers wurde von MACADAM ausgeführt (s. die folgende Arbeit). Beigefügt sind Bemerkungen über die Genese dieses und anderer Kohlenwasserstoffe: der Vf. ist geneigt, sich MENDELEJEFF's Meinung anzuschliefsen, nach welcher nicht Organismen, sondern Wechselwirkungen zwischen überhitzten Wasserdämpfen und Kohleneisen, das im Erdinnersten vorausgesetzt wird, diese Kohlenwasserstoffe erzeugen. (MMag. **8**. 133—34. 1/3. 89. [28/6. 88.*].) NIES.

**I. Macadam**, *Mineralanalysen.* I. *Diatomeenpellite* aus einem kleinen See der Insel Mull: 1. gelbgrau; 2. rot mit dunkeln Flecken; 3. rot mit dunkelbraunen und dunkelroten Flecken:

| | $H_2O$ | X[1] | $Fe_2O_3$ | CaO | $SiO_2$ l. | $SiO_2$ unl. | $CO_2$ | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 2,421 | 5,074 | 11,809 | 1,188 | 0,489 | 78,085 | 0,984 | 100,000 |
| 2. | 3,114 | 6,155 | 38,057 | 1,301 | 1,078 | 49,291 | 1,004 | 100,000 |
| 3. | 3,021 | 6,368 | 26,836 | 0,531 | 0,829 | 61,998 | 0,487 | 100,070. |

[1] Organische Substanz.

Was als unlösliche Kieselsäure in diesen Analysen bezeichnet ist, erwies sich unter dem Mikroskope als ein Gemenge von Diatomeenschalen und Sand. Unter Berücksichtigung der relativen Mengen dieser beiden Stoffe und nach Abzug der organischen Substanz und der Feuchtigkeit resultieren folgende korrigierte Zahlen:

| | FeO | CaO | X[1] | Sand | Summe | D. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 12,954 | 1,304 | 82,622 | 3,108 | 99,988 | 1,379 |
| 2. | 42,929 | 1,467 | 52,543 | 3,059 | 99,998 | 1,448 |
| 3. | 30,029 | 0,594 | 62,426 | 6,927 | 99,976 | 1,389. |

[1] Diatomeen.

II. *Elaterit.* Nr. 1 ist der von MORRISON in der vorausgehenden Arbeit beschriebene Elaterit von Dingwall, Nr. 2 u. 3 beziehen sich auf Elaterite von Debyshire, welche ebenfalls in der vorausgehenden Arbeit zum Vergleiche beigezogen wurden:

| | C | H | O | N | S | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 81,186 | 13,372 | 4,453 | 0,127 | 0,862 | 100 |
| 2. | 82,798 | 11,925 | 4,916 | 0,115 | 0,246 | 100 |
| 3. | 83,624 | 11,186 | 4,781 | 0,172 | 0,237 | 100. |

III. *Buntkupfererz und Malachit* von Kisborn, Loch Carrow, Rofsshire. Die Gruben waren verlassen, sollen aber wieder in Abbau genommen werden. Das Buntkupfererz enthält 60,02 % Cu, 16,08 % Fe und 23,86 % S (Summe = 99,96); der Malachit 71,86 % CuO, 18,27 % $CO_2$ und 9,86 % $H_2O$ (Summe = 99,99). — IV. *Bleiglanz und Zinkblende* von Tyndrum, Perthshire. Der Bleiglanz enthält 82,56 % Pb und 0,15 % Ag; die Zinkblende 61,86 % Zn, 32,15 % S neben 5,99 % Gangart. — V. *Fichtelit.* Nr. 1 findet sich unter der Rinde subfossiler Fichtenstämme bei Handforth, Cheshire, Nr. 2 in einem Torfmoore zu Shielding, Rofsshire:

| | C | H | O | Summe |
|---|---|---|---|---|
| 1. | 86,782 | 12,175 | 1,043 | 100 |
| 2. | 87,143 | 12,082 | 0,775 | 100. |

(MMag. 8. 135—37. 1/3. 89. [28/6. 88*.].) NIES.

**Th. H. Holland,** *Über die grofsen, porphyrartig ausgeschiedenen Feldspatkrystalle aus den Basalten der Insel Mull.* Die Anal. führt zu einem Feldspat $Ab_1An_2$, ein Resultat, mit welchem die optische Untersuchung genügend übereinstimmt, denn die Auslöschungsschiefe auf der Basis berechnet sich für einen solchen Feldspat zu −17° 40′ u. wurde zu −18° gefunden, diejenige auf dem Brachypinakoid zu −29° 38′ berechnet und zu −30° 11′ gefunden. Die Analyse ergab:

| $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | CaO | MgO | $Na_2O$ | $K_2O$ | Glühv. | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 50,80 | 31,54 | | 12,83 | Spur | 3,96 | Spur | 0,52 | 99,65. |

D. 2,716. — 2,725.

(MMag. 8. 154—59. 1/4. 89. [30/10. 88*.] South Kensington, Normal School Lab.) NIES.

**J. W. Judd,** *Über die Prozesse, durch welche ein Plagioklas in einen Skapolith umgewandelt wird.* (Mit einer Tafel.) Die sehr ausführlichen mikroskopischen Untersuchungen beziehen sich auf den als „Apatitbringer" bekannten *Hornblendeskapolithfels* von Ödegaarden bei Bamle, Norwegen. Es werden die Stadien, durch deren Durchwanderung ein ursprünglich aus Plagioklas und Pyroxen bestehendes Gestein von granitischer Struktur in ein aus Skapolith und Hornblende bestehendes umgewandelt wird, verfolgt und abgebildet. Zunächst ist der Feldspat in Zwillingen nach dem Albit- und dem Periklingesetz im Gestein vorhanden; eine dunklere Färbung ist auf eine grofse Anzahl von Einschlüssen zurückzuführen, welche in ihrer Verteilung durch die Lage der Zwillingsebenen bestimmt werden, so dafs diese offenbar als Flächen geringsten Widerstandes das Eindringen der in den Cavitäten enthaltenen fremden Stoffe erleichterten. Dafs unter diesen Chlornatrium eine grofse Rolle spielt, konnte durch die Beobachtung kubischer Krystalle, welche sich abscheiden, sowie durch chemischen Nachweis des Chlors gezeigt werden. Eine Absorption dieses Chlornatriums durch das Silikat bringt nun endlich den Skapolith hervor, womit eine Granulation der feldspatigen Substanz verbunden ist. Der so entstandene Skapolith zeichnet sich nicht unselten durch das vollkommene Fehlen jeden Blätterdurchganges aus, wodurch das Mineral eine täuschende Ähnlichkeit mit Quarz erhält. Auftreten

von Skapolithkörnern peripherisch um einen noch als Feldspat erkennbaren Kern, Fortsetzen der Zwillingslamellen aus dem Feldspatkern in die Skapolithumgebung hinein sind sichere Merkmale der Richtigkeit der Ausdeutung des genetischen Zusammenhanges zwischen Feldspat und Skapolith. — Ein ganz ähnlicher Prozeſs ergreift aber auch den Pyroxen des ursprünglichen Gesteins. Zuerst ein rhombischer Pyroxen (Enstatit), oft von einer fast farblosen Varietät, wird er durch Einschlüsse, welche parallel zu einer Pinakoidfläche eingelagert sind, zu einem dunkeln, schillernden Bronzit; dieser setzt sich weiter zu einer braunen Hornblende um, so zwar, daſs, wo Kerne von Enstatit erhalten sind, das Makropinakoid dieses Minerales parallel zum Klinopinakoid der sekundären Hornblende liegt. Im extremsten Falle der Umwandelung sind die ehemaligen Enstatitblätter in ein Haufwerk von Körnern umgewandelt, welche nach Pleochroismus, Absorption und Spaltbarkeit alle Merkmale einer echten Hornblende an sich tragen. So unterliegen beide Bestandteile des ursprünglichen Gesteines einem bei aller Verschiedenheit im einzelnen doch im groſsen übereinstimmenden Prozeſs der Umwandlung. (MMag. **8**. 186—98. 1/5. [12/3.*]89.) NIES.

**M. F. Heddle**, *Über die Zeolithe vom Rye Water, Ayrshire.* Eine frühere Angabe, als ob in den Mandelsteinen, welche der Fluſslauf anschneidet, zweierlei Stilbite, ein roter und ein weiſser, nebeneinander vorkämen, wird dahin korrigiert, daſs es sich nur bei dem roten Mineral um *Stilbit* handelt, während das weiſse vielmehr *Quarz* ist. In losen Blöcken, nicht anstehend, wurde weiter ein eigentümliches Gestein beobachtet, an dessen Zus. sich *Prehnit* in der Weise beteiligt, daſs er dem Mineralgemenge eingebettet ist, nicht aber in Hohlräumen auftritt. (MMag. **8**. 127—29. 1/3. 89. [28/6.] 88.) NIES.

**M. F. Heddle**, *Die Mineralien der Treshinish-Inseln.* Die Gesteine der bei der Insel Mull an der schottischen Westküste gelegenen Treshinish-Inseln (STIELER's Atlas schreibt Treshnish-Inseln. D. Ref.) bestehen aus dichtem und mandelsteinartigem Basalt und enthalten eine reiche Auswahl von Zeolithen, unter denen der Vf. für *Stilbit*, *Analcim* und *Mesolith* die durch diese Reihenfolge angedeutete Altersverhältnisse konstatieren konnte. Ferner verzeichnet er *Färöerlith*, und obgleich nun an 12 Fundorten in Westschottland nachgewiesen, doch als sehr selten *Gyrolith;* nur *Epistilbit* übertrifft auch diesen noch an Seltenheit. Von Gyrolith, bisher nur in kugeligen u. schaligen Aggregaten bekannt, wurde ein Kryställchen entdeckt, dessen nähere Unters. vorbehalten bleibt. (MMag. **8**. 130—32. 1./3. [28./6.] 88.*) NIES.

**M. F. Heddle**, *Über das Vorkommen von Gyrolith in Indien.* Der betreffende Fundort sind die Einschnitte, welche beim Bau der Eisenbahn von Bombay nach Poonah auszuheben waren, und welche schon schöne Apophyllite geliefert hatten. Der Gyrolith kommt in groſsblätterigen Aggregaten vor; Krystalle wurden keine beobachtet. (MMag. **8**. 199. 1/5. [12/3.*] 89.) NIES.

**M. F. Heddle**, *Mineralogische Notizen.* 1. *Dudgeonit* nennt der Vf. eine Nickelblüte, in der etwa ein Drittel des Nickels durch Calcium vertreten wird. Das graulich-weiſse, mitunter auch schwach rosenrote oder grünliche Mineral kommt in den Hohlräumen eines Kupfernickels von der Pibblegrube bei Cairnsmore of Fleet unweit Creetown, Kirckenbrighshire vor. Die mit den Werten der Formel $(Ni_{2/3}Ca_{1/3})_3 As_2O_8 + 8H_2O$ verglichene Analyse ergab:

| | $As_2O_5$ | NiO | CoO | CaO | $H_2O$ | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Gef. | 39,33 | 25,01 | 0,76 | 9,32 | 25,01 | 99,43, |
| Ber. | 39,65 | 25,86 | — | 9,66 | 24,83 | 100. |

2. *Hydrophumbit und Plumbonakrit.* Mit dem ersteren Namen werden sehr kleine, vielleicht hexagonale Krystalle belegt, welche sich auf einer dem Kern nach aus Beiglanz mit umgebendem Cerussit, Pyromorphit und etwas Caledonit bestehenden Mineralstufe vorfanden. Angeblich sollte das Stück aus Cumberland stammen, doch weist die Mineralassociation mehr auf Leadhills hin. Da sich die Unters. nur

auf einige qualitative Rkk. beschränken mufste, suchte der Vf. eine analoge Verb. künstlich darzustellen und glaubt eine solche dadurch erhalten zu haben, dafs er den durch Wechselwirkung von Ammoniak und Bleiacetat entstandenen Nd. sehr lange Zeit unter W. stehen liefs, obgleich die so erhaltenen Krystalle nicht hexagonal, sondern rhombisch waren. Die chemische Intensität dieses Prod. mit dem des Minerals angenommen, würde die Formel $6\,PbO.H_2O$ resultieren. Was der Vf. als Plumbonakrit bezeichnet, ist der eben besprochenen Substanz äufserlich sehr ähnlich, enthält aber Kohlensäure und wird auf die Formel $PbCO_3+PbH_2O_2$ bezogen:

| | $CO_2$ | PbO | $H_2O$ | Unl. | Summe |
|---|---|---|---|---|---|
| Gef. | 4,76 | 92,85 | 2,01 | 0,78 | 100, |
| Ber. | 4,61 | 93,50 | 1,89 | — | 100. |

3. Als *Plattnerit* wurden durch qualitative Anal. zwei Substanzen bestimmt. Die eine stammte vom Belton-Grain Gang zu Wanlockhead, zeigte eine undeutliche Spaltbarkeit, deren Flächen sich etwa unter 104° schneiden, und eine D. 8,8—8,96. Abgesehen von einer Beimengung von beinahe 3% $CaCO_3$ liefsen sich Spuren von Arsen-, Vanadin- und Phosphorsäure nachweisen. Das andere Exemplar ist mit Zinkspat vergesellschaftet und stammt vermutlich von Leadhills. Neben Bleioxyd wurden nur Spuren von Vanadium aufgefunden. D. 9,27. (MMag. **8**. 200—3. 1/5. [12/3.] 89. Sil. [3] **38**. 250.) NIES.

**M. F. Heddle**, *Über die Krystallform des Gyroliths.* (Mit 1 Holzschnitte.) Es handelt sich um den in einer der vorausgegangenen Arbeiten erwähnten Krystall des Gyroliths von den Treshinish-Inseln. Soweit die Kleinheit des Krystalls und der Umstand, dafs nur zwei Winkel und auch diese nur sehr annähernd gemessen werden konnten, Schlüsse erlauben, scheint der Gyrolith monoklin in denjenigen des Heulandits ähnlichen Formen zu krystallisieren, während er früher öfters als mit Apophyllit identisch angesehen wurde. (MMag. **8**. 272—73. 1/10. [7/5.*] 89.) NIES.

**M. F. Heddle**, *Über die Identität von Bruiachit und Flufsspat.* Ein Mineral, welches sich auf Gängen im Sandstein des Old Red am Loch Bhruithaich, Invernessshire, in abwechselnden Lagen mit Schwerspat vorfindet, war von WALLACE (1887) für neu gehalten und mit dem Namen Bruiachit belegt worden. Der Vf. zeigt nun, dafs nach physikalischen Eigenschaften (namentlich Spaltbarkeit), sowie nach morphologischen (im benachbarten Schwerspat zeigen sich vermutlich auf Cubo-Oktaëder zurückzuführende Hohlräume, aus denen die fragliche Substanz fortgeführt wurde) das Mineral mit Flufsspat identisch ist, was auch durch die von ihm (Nr. 1) und von J. St. THOMSON (Nr. 2) ausgeführten Analysen bestätigt wurde.

1. und 2. Analysen, 3. Werte der Formel $CaFl_2$.

| | Ca | F | $BaSO_4$ | Summe | D. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 51,12 | 48,56 | 0,23 | 99,91 | 3,149—3,158 |
| 2. | 51,09 | 48,75 | — | 99,84 | — |
| 3. | 51,28 | 48,72 | — | 100 | — |

(MMag. **8**. 274—77. 1/10. [25/6.*] 89.) NIES.

**M. F. Heddle**, *Neue Fundorte für Linarit, Caledonit und Epistilbit. Linarit* und *Caledonit* stammen aus den Bleigruben von Marico Zeerut bei Potschefstroom, Transvaal, wo sie samt einem unbestimmbaren smaragdgrünen Mineral auf Zinkspat aufgewachsen vorkommen. *Epistilbit* und *Chabasit* fanden sich in Achatmandeln in einem Steinbruche zu Igatpuri, 130 km nordöstlich von Bombay. (MMag. **8**. 278. 1/10. [25/6.*] 89.) NIES.

**H. A. Miers**, *Mineralogische Notizen.* 1. *Polybasit*; an 15 Krystallen verschiedener Fundorte wurden Kontrollmessungen vorgenommen, welche zu den rhombischen Elementen $a:b:c = 1{,}7262:1:0{,}6344$ führten; der Säulenwinkel wurde zu 60° 10. bestimmt. — 2. *Nadelerz* (*Aikinit*, *Patrinit*); die Unters. von 18 Krystallen von Beresowsk ergab ein rhombisches Krystallsystem mit einem Säulenwinkel von 88° 22'.

— 3. An einem *Quarz* von Cornwall wird die seltene, von vom Rath an Krystallen aus Nordcarolina aufgefundene Fläche $^{11}/_{2}P^{11}/_{2}$ gemessen. — 4. An einem *Rotkupfererz* von Wheal Phoenix wurde die neue Fläche 533 aufgefunden. — 5. *Turnerit.* Hinsichtlich der in die Lehrbücher aufgenommenen Notiz, das Mineral finde sich am Mont Sorel, Dauphiné, wird es wahrscheinlich gemacht, dafs es sich um eine Verwechselung mit der Etikettenbezeichnung „Mons. Soret", dem Geber des betr. Stückes handelt. Als authentische Fundstellen werden Le Puys bei St. Christophe (in Begleitung von Albit, Quarz, Chlorit, Dolomit, Crichthonit, Eisenkies, Sphen, Brookit und Anatas) und die benachbarte Lokalität le Fremey im Thale Romanche (mit Albit, Quarz, Anatas, Kalkspat, Eisenkies und Chlorit) bezeichnet. (MMag. 8. 204—9. 1/5. [12/3.*] 89.) Nies.

**W. H. Hobbs,** *Über die Verwachsung von Allanit (Orthit) und Epidot in Gesteinen.* Die Vergesellschaftung von Orthit und Epidot ist nicht neu, z. B. bekannt von Wexiö in Schweden, aus dem Granit von Striegau, von Sillböle (Finnland), und in mikroskopischer Entwickelung aus amerikanischen Graniten. Vf. bringt ein neues schönes Vorkommen dieser Verwachsung aus dem Granit von Ilchester (Maryland) zur Kenntnis. Schon mit bloſsem Auge fallen in dem durch gröſsere Mikroklinkrystalle porphyrartig entwickelten Granitite mit access. Hornblende bis mehrere Millimeter lange Epidotsäulchen auf, die nicht selten einen krystallographisch gleich orientierten tiefbraunen Kern aufweisen. Auſser durch diese Färbung unterscheidet sich der den Kern bildende Orthit durch eine niedrigere Doppelbrechung, sowie durch ausgezeichnete Zonarstruktur vom Epidot; zuweilen läſst sich Zwillingsverwachsung nach der Fläche T wahrnehmen; der Pleochroismus des Orthits ist stark; a = schwach gelbbraun; b = kastanienbraun; c = dunkel grünlichbraun; Absorption $c > b > a$, also wie beim Epidot. Es ist fraglich, ob der Epidot in diesem Granit ein sekundäres Mineral darstellt; der Orthit ist es jedenfalls nicht. Eine primäre Entstehung der Epidot-Orthitverwachsungen ist Lacroix geneigt anzunehmen, der dieselbe fast gleichzeitig mit vorliegender Publikation konstatierte, im Pyroxen-Amphibolgneis von Finisterre, im Pyroxen-Werneritgneis des niederösterreichischen Waldviertels, im Werneritgneis von Ödegaarden (Norwegen.) (Tsch. **11.** 1—6.) Sauer.

**R. Prendel,** *Über den Senarmontit.* Dieses Mineral galt zwar als regulär, doch zeigte dasselbe optische Anomalien, welche seine wahre Stellung im krystallographischen Systeme noch zweifelhaft machten. Es wurden daher vom Vf. zur näheren optischen Unters. unter Aufwand von viel Mühe und Material orientierte Schliffe nach O, $\infty O \infty$ und $\infty O$ von Krystallen des bekannten Fundortes Sansa (Constantine) angefertigt. Schliffe nach O zeigen im parallelen polarisierten Lichte drei Felderteilung mit von den Ecken des gleichseitigen Dreieckes nach dem Mittelpunkt desselben verlaufenden Grenzlinien. Auslöschung erfolgt ∥ und ⊥ zu den Oktaëderkanten; im konvergenten polarisierten Lichte zeigt die Platte keine Interferenzfigur. Ein Schliff ∥ der Würfelfläche zeigte eine Teilung in vier Sektoren, die bei dem quadratisch begrenzten Schliffe nahe von der Oberfläche vier Quadrate, bei einem solchen aus dem Krystallinneren vier durch die beiden Diagonalen des Quadrates begrenzte Dreiecke darstellen. Die eine schmale Leiste darstellenden Schliffe ∥ $\infty O$ löschen ∥ und ⊥ zur Längsrichtung aus, bis auf kleine Partien an beiden Enden, in denen die Auslöschung um 45° hierzu gedreht ist; aus den tieferen Teilen des Krystalles zeigten die gleichen Schnitte sich der Länge nach in drei schmale Felder geteilt, von denen das mittlere ∥ und ⊥, die beiden anliegenden Felder unter 45° hierzu auslöschten. In den Schliffen ∥ $\infty O \infty$ und $\infty O$ kann man gelegentlich den Austritt einer optischen Axe beobachten. Vf. verwertet seine Beobachtungen, um sich folgende Vorstellung von dem krystallographischen Aufbau des Senarmontits zu machen. Das scheinbar reguläre Oktaëder des Senarmontits stellt Sechslingskrystalle von rhombischen Domen dar, deren Kanten die Oktaëderkanten sind. Die Art

der gegenseitigen Durchwachsung tritt durch die drei Felderteilung der Pseudooktaëderflächen in parallel polarisiertem Lichte in die Erscheinung. Das optische Verhalten auch in den übrigen Schnitten steht mit dieser Auffassung in vollem Einklange. Zu bemerken ist noch, daſs in verschiedenen Schnitten eine äuſserst feine Lamellierung zum Vorschein kommt, die, weil eine polysynthetische Zwillingsverwachsung darstellend, bewirkt, daſs die Schnitte zuweilen unvollständige Auslöschung aufweisen. (Tsch. **11**. 7—16.) SAUER.

**E. Purtscher**, *Mineralogischer Charakter der californischen Golderze.* Dieselben treten als Freigold auf oder an Eisenkiese gebunden; mit letzteren vergesellschaften sich auch Arsen- und Kupferkiese, sowie Bleiglanz und Zinkblende, seltener goldhaltige Tellurerze. Das charakteristische Hauptgestein der Golderzgänge ist derber Quarz, den zuweilen Kalkspat begleitet. Der Goldgehalt der in Californien verarbeiteten Erze beträgt durchschnittlich pro Tonne 12 Dollar; eine Tonne konzentrierten Pochgutes goldhaltiger Kiese hat etwa den Wert von 80—90 Dollar. (Ö. **37**. 553. [14/12. 89.]). SAUER.

**F. Rinne**, *Über Gismondin vom Hohenberg bei Bühne in Westfalen.* Die genauere Kenntnis der geometrischen und physikalischen Eigenschaften dieses seltenen Zeolithes ($CaAl_2Si_2O_8 + 4H_2O$) scheiterte bisher an der unzulänglichen Ausbildung des Materiales; darum forderte das Auffinden ziemlich gut ausgebildeter, im Durchschnitte 3 mm groſser Kryställchen des Gismondins in Drusenräumen des Hohenbergbasaltes (von Hümme aus zwischen Kassel und Carlshafen zu erreichen) zu erneuter Unters. auf. Neben Gismondin finden sich in den Drusenräumen des durch Steinbruchbetrieb gut aufgeschlossenen Basaltes noch: Phillipsit, Chabasit, Natrolith, Nephelin, Melilith, Augit, Aragonit und Calcit; doch sitzt der Gismondin meist dem Basalte direkt auf. Die Krystalle zeigen einen oktaëdrischen Habitus, gehören jedoch dem monoklinen Systeme an, indem die scheinbar tetragonale Pyramide aufgebaut wird aus zwei Zwillingskrystallen nach oP, die sich nach $\infty P$ durchkreuzen. Der wahre innere Winkel der optischen Axen im Krystall ist $2Va = 82° 11'$ für Li-Licht. $82° 42'$ für Na-, $83° 18'$ für Tl-Licht und der mittlere Brechungsexponent $\beta$ für $1 = 1{,}5348$; $2 = 1{,}5385$; für $3 = 1{,}5409$. Höchst eigentümlich gestaltet sich das Verhalten des Gismondins beim Erwärmen, das am besten mit Vorsicht mit den in Canadabalsam verbleibenden Präparaten ausgeführt wird. Die infolge der Zwillingsbildung lediglich von Flächen der Form $P\infty$ begrenzte scheinbar einfache Pyramide wird bei Verlust des W. rhombisch, also faktisch zu dem, was sie bei dem frischen Material darzustellen scheint, damit hören die Verschiedenheiten in der Auslöschung auf, die 4-Felderteilung im basischen Schnitt verschwindet, und schlieſslich wird auch die Axenebene aus dem basischen Hauptschnitt verlegt, und die c-Axe wird erste Mittellinie; auffällig ist ferner, daſs der Winkel der optischen Axen sehr heruntergegangen ist, indem $2Ha = 24° 57'$ für Tl-Licht wurde. (MBerl. [31/10.* 89.]) SAUER.

**F. Rinne**, *Über Limburgite aus der Umgebung des Habichtswaldes.* Von diesem früher in diesem Gebiete nur weniger gekannten Gesteine (welches sich durch reichliche Entwickelung der Glasbasis auszeichnet und lediglich Einsprenglinge von Olivin, Augit etc., aber nicht solche der Feldspatgruppe aufweist) hat der Vf. eine gröſsere Verbreitung von nicht weniger als 20 Fundpunkten kennen gelehrt, nämlich von Weiſsholz bei Lütgeneder, Schweinsbusch und Eckenstein bei Daseburg, Desenberg bei Warburg, Rosenberg bei Hofgeismar, Steinberg bei Breuna (Arolsen), Escheberg bei Breuna, Heuschenberg bei Rothwesten nördlich von Kassel, Gr. Schreckenberg, Blumenstein, Punkt östlich Hattenburg und Rohrberg bei Zierenberg, Burghasungen bei Dörnberg, Bocksgeil bei Besse (in H.), Hahn bei Holzhausen s. Kassel, Junkerskopf bei Metze (in H.), Scharfenstein (Dissen-Gudensberg), Lotterberg, Nänkel und Maderstein bei Gudensberg. Diese als Limburgite bezeichneten Vorkommnisse bilden oft Kuppen, unterscheiden sich makroskopisch meist durch ihr pechglänzendes Aus-

sehen von den gewöhnlichen Basalten und neigen sehr zu dünnsäuliger Absonderung. An porphyrischen Olivinen waren bisweilen Zwillingsverwachsungen nach zwei Gesetzen wahrzunehmen nach P∞ (011) und ½ P∞ (012). Die Augite besitzen oft zonare Struktur und führen merkwürdigerweise zweierlei Glaseinschlüsse, fast farblose und stark braun gefärbte. Vf. hat sich die Mühe gegeben, die in der Grundmasse ausgeschiedenen Augite zu zählen, und dabei gefunden, dafs in glasarmen Limburgiten, in welchen die Grundmasseaugite zunehmen, 10 000 Kryställchen auf 1 qmm kommen. Plagioklas bildet nur einen access. Bestandteil und bewirkt ebenso wie das lokale Eintreten von Nephelin und Leucit (Rosenberg) Übergänge zu den Plagioklas-, bez. Nephelinbasalten. Von Interesse sind Beobachtungen über in dünnen Blättchen braun-durchsichtig werdenden Titaneisenglanz, welcher Zwillingsdurchwachsungen in Form sechsstrahliger Sterne bildet, starke Doppelbrechung, und zwar negative, sowie deutlichen Pleochroismus gelbbraun zu dunkelbraun besitzt. Zusammen mit opakem Eisenerze bildet dieses Mineral kammähnliche Wachstumsformen. Die Vorkommnisse vom Schreckenberg und Junkerskopf gehören zu den glasreichen, dagegen sind die Gesteine östlich der Hakenburg, vom Escheberge, Bocksgeil und vom Hahn augitreich, glasarm. Die braune Glassubstanz wird von HCl stark angegriffen. An fremden Gesteinseinschlüssen führt der Limburgit vom Häuschenberg Granit, derjenige vom Steinberge Sandsteinbrocken; häufiger sind Quarzfragmente mit den schon viel beschriebenen Augitkränzen. Die von Held und Jannasch ausgeführte Analyse des Limburgites vom Hahn ergab:

| $SiO_2$ | $TiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | FeO | CaO | MgO | $Na_2O$ | $K_2O$ | S | $P_2O_5$ | $H_2O$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 42,06 | 1,93 | 12,18 | 2,67 | 7,89 | 11,29 | 11,47 | 5,10 | 1,07 | 0,09 | 0,34 | 3,08 |

dazu 0,88% seltenere, nicht näher unters. Erden. D. 2,968. (Berl. (31/10.* 89.)
Sauer.

**M. Koch**, *Olivinglimmerfels aus dem Gabbrogebiet des Harzes.* In dem oberen Teile des kalten Thales bei Harzburg, nordöstlich der beiden Hauptgabbromassen von Ettersberg-Radauerberg einerseits und der Baste andererseits tritt noch eine dritte kleinere Gabbropartie zu Tage, welche rings von Granit umgeben ist und von zahlreichen Granitgängen durchsetzt wird. Hier ist die Mannigfaltigkeit der einzelnen Gabbroabänderungen ebenfalls grofs, indem normaler Gabbro von Olivingabbro (Plagioklas, Olivin, Diallag, Biotit, Hornblende, und rhomb. Pyroxen) mit eigentlichen Noriten (Enstatit, bez. Bronzit mit Anorthit) randlich vergesellschaftet in parallelen Zügen durchsetzt wird. Nordöstlich von Radau wurden diese basischen Massen bisher nicht beobachtet, obwohl das sporadische Vorkommen von Noriten deren Vorkommen vermuten läfst, dagegen fand sich ein *neuer Typus der Gabbrogruppe*, ein fast reiner *Olivinglimmerfels*, wenn freilich bisher nur in höchst beschränkter Ausdehnung. Das Gestein besteht aus einem Gemenge bis 2,5 mm grofser Olivinkörner und dunkelbrauner Biotitflatschen, denen reichlich bis 0,5 mm grofse Spinell- und Titaneisenkörnchen beigemengt sind, während Augit und Plagioklas selten sind. Der Olivin ist auffällig frisch, der Spinell im Dünnschliff bläulichgrau gefärbt. Aus der unter 1. wiedergegebenen, von Hampe ausgeführten Analyse geht hervor, dafs der beschriebene Olivinglimmerfels unter den bisher bekannten gesteinbildenden Mineralgemengen das basischste darstellt, indem der Norit 49,23, der Olivingabbro 46,43, der Schillerfels von der Baste 42,36, der Olivinglimmerfels aus dem kalten Thale aber nur 34,98% $SiO_2$ aufweist. (Die Acidität dieses Gesteines stellt sich aber wohl faktisch etwas höher, da jedenfalls ein nicht unbeträchtlicher Teil des hohen $TiO_2$-Gehaltes der Analyse hauptsächlich als Vertreter der $SiO_2$ im Biotit anzusehen ist. Der Ref.)

| $SiO_2$ | $TiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | FeO | MgO | CaO | $K_2O$ | $Na_2O$ | $H_2O$ | $SO_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 34,98 | 5,18 | 10,80 | 1,42 | 21,33 | 19,30 | 0,43 | 5,42 | 0,17 | 1,28 | Spur |

D. 3,2757. (ZDG. **41**. 163—65. [6/2.* 89.] Prot. d. Februarsitzg.) Sauer.

**Scheibe**, *Rhodotilit* von Pajsberg von G. Flink in Stockholm beschrieben, erwies sich als identisch mit dem von Schneider und Scheibe ausführlich untersuchten Inesit (**88**. 1016 und **89**. I. 110). Der Name Rhodotilit wird von Flink zurückgezogen. (ZDG. **41**. 162. [2/1.* 89.] Prot. der Januarsitz.) Sauer.

**A. Becker**, *Zwei Glimmeranalysen.* Das Material der Unters. bilden *Biotit* und *Muskovit* aus dem Freiberger normalen Gneise, von Beihilfe Erbstollen zu Halsbrücke bei Freiberg, 338 m unter Tag stammend. Auf Gewinnung des Materials vermittels der Thoulet'schen Fl., sowie auf die analytischen Methoden wurde ganz besondere Aufmerksamkeit verwendet.

1. Biotit. — 2. Muskovit.

| | $SiO_2$ | $TiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | FeO | MnO | MgO | $K_2O$ | $Na_2O$ | $H_2O$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 34,70 | 4,58 | 17,17 | 2,11 | 19,05 | 0,50 | 9,52 | 8,91 | 1,24 | 3,56 |
| 2. | 46,74 | 1,52 | 32,56 | 1,55 | 0,92 | — | 1,18 | 10,37 | 1,02 | 3,55 |

Summen: 1. = 101,54 (einschliefslich 0,20% Fl.); 2. = 99,41.

Da wie R. Sachsse zeigte, bei der Chlorbestimmung der Alkalichloride das Verbindungsgewicht der Alkalien statt 39,1 (K) = 42,3 gefunden wurde, so mufs ein kleiner Gehalt von Caesium und Rubidium vorhanden sein. Die Analysen führen zu folgenden Formeln:

1. = $5(K, Na, H)_4SiO_4 + 8(Fe, Mn, Mg)_2SiO_4 + 3[(Al_2, Fe_2)_2(SiO_4)_3]$;
2. = $2(K, Na, H)_2SiO_3 + (Al_2, Fe_2)_2(SiO_4)_3$.

In letzterer Formel ist für $R^1$ etwas Fe und Mg beigemischt. Für den Biotit liefs sich vermittels der Schlagfiguren ein Zusammenfallen der optischen Axenebene mit dem Leitstrahle konstatieren, also eine Zugehörigkeit des Glimmers zu denen der zweiten Art. Bei dem Muskovit wurde der Axenwinkel 2E = etwa 38° 30′ in Luft gefunden. (ZKr. **17**. 128—32. 25/10. 89. Leipzig.) Nies.

## Analytische Chemie.

**J. E. Marsh**, *Die Wirkung von Säuren auf Lackmus.* Die Rötung von blauem Lackmuspapier durch Säuren kommt nur zustande bei Ggw. von W. Trocknes HCl-Gas, reine $H_2SO_4$, Eisessig röten blaues Lackmuspapier nicht. Nur rauchende $HNO_3$ thut dies, weil sie leicht unter Oxydation von einem Teil der organischen Substanz W. bildet. (ChN. **64**. 2.) Bodländer.

**Felix Klingemann**, *Über die Mengen des bei der Verbrennung organischer, stickstoffhaltiger Substanzen mit Kupferoxyd entstehenden Stickoxyds.* Vf. hat nach der Frankland-Armstrong'schen Methode der Stickstoffbestimmung festgestellt, wieviel Stickoxyd gebildet wird. Als Resultat ergiebt sich, dafs die Bild. des Stickoxyds nicht von dem Stickstoffgehalt überhaupt abhängt. Denn Hydrazine geben nur wenig (0—1%), Azine und Glyoxaline bei weit geringerem Stickstoffgehalt viel (5—10%) Stickoxyd. Auch der Sauerstoffgehalt ist nicht von Bedeutung, da die Azine keinen Sauerstoff enthalten. Da die Verbrennung im Vakuum geschah, mufs der Sauerstoff dem Kupferoxyd entstammen. Nitroverbb. gaben sehr wechselnde Resultate, Mononitroverbb. lieferten 0—5%, Pikrinsäure 6% Stickstoff.

Bemerkt mufs übrigens werden, dafs bei der Frankland'schen Methode das Stickoxyd sofort aus dem Rohre entfernt wird, ehe es durch das bei der Verbrennung gebildete Cu wieder reduziert werden kann, dafs also bei der Verbrennung nach üblicher Methode, selbst im Sauerstoffstrome, weit weniger Stickoxyd gebildet wird.

Die Frankland'sche Methode zur Stickstoffbestimmung wird vom Vf. sehr empfohlen, dieselbe (JS. **21**. 109) näher beschrieben, beruht auf der Verbrennung der Substanz mit CuO in vorher evakuierter, etwa 30 cm langer Röhre. Nach der Ver-

brennung wird wieder evakuiert, das Gas — Stickstoff und Stickoxyd — zunächst über KHO in FRANKLAND-WARD'scher Flasche (JS. **6**. 197) gemessen und dann nochmals, nachdem durch Sauerstoff das Stickoxyd in absorbierbare Oxyde übergeführt ist, und der überschüssige Sauerstoff durch Pyrogallussäure entfernt ist. Aus dem Verhältnis zwischen Stickstoff und Stickstoff + Stickoxyd findet man den Gesamtstickstoff. (B. **22**. 3064—70. 9/12. [19/11.] 89. London.) WAGNER.

**Otto Pettersson** und **A. Högland**, *Zur Analyse der Atmosphäre.* (Vorläufige Mitteilung.) Bedient man sich des Absorptionsvermögens des Natriumsalzes der hydroschwefligen Säure, so läfst sich der Sauerstoff mittels eines ähnlichen Apparates, wie der von O. PETTERSSON u. A. PALMQUIST (**87**. 1364) für die Kohlensäurebestimmung angegebene, bestimmen. Die Bereitung einer guten Absorptionsfl. ist sehr leicht, und kommt die Genauigkeit der Bestimmung des Sauerstoffes der Luft beinahe derjenigen der Kohlensäurebestimmung gleich, welche nach Anwendung des Kompensationsverfahrens (**87**. 22) nicht um mehr als 0,001% oder $^1/_{100\,000}$ des Volums differiert. Beide Apparate werden bei Bestimmung des Sauerstoffes der Luft miteinander verbunden, weil die Luft nach der Absorption des Sauerstoffes mit ein wenig schwefliger Säure beladen ist, welche durch das Kalirohr entfernt wird. Die Kompensationsmethode eliminiert alle Druck- und Temperaturschwankungen. Im Durchschnitt wurden in Stockholm im Oktober, November, Dezember in der atmosphärischen Luft nach der angegebenen Methode 20,940% Sauerstoff gefunden. Eine ausführliche Beschreibung des Verfahrens folgt. (B. **22**. 3324—25. 13/1. [18/12. 89.] Stockholm. Högskolas Laboratorium.) WACHTER.

**B. Setlik**, *Bestimmung der rauchenden Schwefelsäure.* Nachstehende schnelle und für technische Zwecke ausreichende Methode stützt sich auf die bekannte Eigenschaft der rauchenden Schwefelsäure, an der Luft zu rauchen, bis alle $SO_3$ in Monohydrat verwandelt ist. Man wägt wenigstens 50 g in einem langhalsigen, 130—200 ccm fassenden Kolben ab u. läfst destilliertes W. aus einer in $^1/_{10}$ ccm eingeteilten Bürette langsam zufliefsen. Da die Rk. sehr heftig ist, so mufs man für gute Kühlung des Kolbens sorgen. Zu Anfang zischt der in das Oleum gefallene Tropfen sehr stark u. bildet dicke Nebel; nach u. nach wird die Rk. ruhiger, u. die Nebel werden geringer. Gegen Ende der Rk. mufs man, um gut beobachten zu können, nach Zusatz eines jeden Tropfens so lange schütteln, bis der Rauch von der Schwefelsäure vollständig absorbiert ist. Wenn sich an der Oberfläche der Säure gar kein Rauch mehr bildet, und ein in die Mitte gefallener Tropfen sich ruhig auflöst, so ist die Operation beendet. Es ist gut, vor der Analyse die Stärke des Oleums ungefähr zu kennen, da ein über 35% haltendes Oleum der heftigen Rk. wegen nicht gut direkt titriert werden kann. Zweckmäfsig verdünnt man das Muster durch Zusatz von Monohydrat zuerst auf 30—35%. Letzteres mufs natürlich sorgfältig bereitet sein u. in gut schliefsenden Flaschen aufbewahrt werden. (ChZ. **13**. 1670. 18/12. 89.) SACHSSE.

**A. Gawalowski**, *Volumetrische Bestimmung der Schwefelsäure.* Die vom Vf. (**88**. 729) vorgeschlagene Methode ist ungünstig beurteilt worden. (Wahrscheinlich ist die Arbeit von NORTH, **89**. I. 297, gemeint. Ref.) Vf. nimmt an, dafs bei der Prüfung seiner Methode die vorgeschriebenen Kautelen nicht eingehalten worden sind. 50 ccm $^1/_2$ normale Chlorbariumlsg. geben mit 50 ccm $^1/_2$ normaler Sodalsg. ein Gemisch, dessen Filtrat weder alkalisch reagierte, noch Baryt enthält. Das auf dem Filter gesammelte Bariumcarbonat hat nur eine spurenweise alkalische Rk., die durch einen Tropfen einer $^1/_{10}$ normalen $H_2SO_4$ weggenommen wurde. (ZA. **29**. 19.) BODLÄNDER.

**R. Niebling**, *Die Kjeldahl'sche Stickstoffbestimmung.* STEIN u. SCHWARZ haben kürzlich (**89**. II. 702) Vorschläge zur Verbesserung der Destillationsvorrichtung bei der Bestimmung des Ammoniaks gemacht. Vf. glaubt indes, dafs diese Vorschläge

unzweckmäfsig seien und nur den Wert einer wissenschaftlichen Spielerei haben. Hauptaugenmerk ist beim Destillieren darauf zu richten, dafs das Sieden der Fl. langsam eintritt, da beim beginnenden Sieden die Hauptmenge des $NH_3$ übergeht. Eine weitere, vielleicht noch gröfsere Fehlerquelle liegt in dem Abmessen der Titersäure. Vf. hat dazu immer eine 10 ccm Pipette verwendet, die unten etwas abgeschrägt war, u. dieselbe nach dem Auslaufen stets dreimal an dem Halse der Vorlage abgestrichen, da es ja nicht darauf ankommt, genau 10 ccm Titersäure abzumessen, sondern nur immer dieselbe Menge. (ChZ. **13**. 1670. 18/12. 89.) SACHSSE.

**O. Reitmair**, *Die Citratmethode der Phosphorsäurebestimmung.* Vf. giebt eine Zusammenstellung der verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Phosphorsäure, die sich darauf gründen, dafs auch bei Ggw. von Basen, Kieselsäure und Kalk durch Magnesialsg. aus ammoniakalischer Fl. die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniakmagnesia rein ausgefällt wird, wenn Ammoniumcitrat zugegen ist, durch welches die sonst mitfallenden Körper in Lsg. gehalten werden. Insbesondere beschäftigt sich Vf. mit der von MÜLLER (**87**. 1526 und **89**. I. 35) angegebenen Art der Bestimmung der Phosphorsäure im Thomasphosphatmehl (vgl. auch STUTZER **88**. 764 u. SEYFFERT **88**. 1629). Vf. geht von der Ansicht aus, dafs die Metallammonphosphate mit Ammoniumcitrat ll. Doppelsalze geben, und dafs nur das Doppelsalz mit Magnesiumammoniumphosphat, welches durch Vermischen der Komponenten nicht entsteht, wenn es in Lsg. vorkommt, ziemlich leicht, aber nie ganz vollständig unter Abscheidung von unl. $MgNH_4PO_4$ zerlegt wird. Damit die Zerlegung möglichst vollständig sei, mufs ein Überschufs von Magnesiumchlorid vorhanden sein, und zwar mehr $MgCl_2$ als sich mit dem Ammoncitrat zu dem Doppelsalz $MgNH_4C_6H_5O_7$ vereinigen kann, weil nur dieser Überschufs sich mit dem vielleicht gebildeten Doppelsalz $MgNH_4PO_4$ + $(NH_4)_3C_6H_5O_7$ umsetzen kann. Diese Umsetzung ist aber nie vollkommen, und es bleibt immer etwas $MgNH_4PO_4$ in Lsg., wodurch ein ziemlich konstanter Verlust an Phosphorsäure bedingt ist. Bei Ggw. anderer Basen, (CaO, $Fe_2O_3$, $Al_2O_3$, MnO, FeO), vermehrt sich der Nd., weil auch deren Phosphate mitfallen; namentlich bewirkt der Kalk eine wechselnde Gewichtsvermehrung des Nd. Wird der Kalk durch Oxalsäure ganz, oder durch $H_2SO_4$ teilweise, vor der Phosphatfällung ausgeschieden, so wird immer ein Verlust an Phosphorsäure zu erwarten sein, wenn nicht mindestens die doppelte der bisher normierten Magnesiamenge zur Anwendung kommt. Bei Ggw. von $SiO_2$ ist der Nd. nach der Citratmethode immer mit kleinen Mengen derselben verunreinigt. Wie weit die verschiedenen Fehlerquellen das Resultat beeinflussen, läfst sich nicht genau ersehen; jedenfalls hat die Citratmethode bei weitem nicht die Genauigkeit der Molybdänmethode. (ZAng. 1889. 702—9. und 1890. 19—25. Bonn.) BODLÄNDER.

**John E. Stead**, *Über die Bestimmung kleiner Mengen Aluminium in Eisen und Stahl.* Man löst das Eisen in HCl, macht die Kieselsäure unlöslich, filtriert, fügt etwas Natriumphosphat zu, neutralisiert mit $NH_3$, giebt tropfenweise HCl zu, bis die Fl. klar ist, und kocht dann nach Zusatz einer Lsg. von Natriumhyposulfit. Dabei fällt die Thonerde vollständiger aus, als wenn man kein Phosphat zugesetzt hat, weil das Aluminiumphosphat mehr unl. ist als die Thonerde. Man filtriert, wäscht gut aus, löst den Nd. mit HCl, dampft ihn zur Trockene, schmelzt im Platintiegel den Rückstand mit reinem Ätznatron unter Zufügung von etwas W., verdünnt und filtriert. Das Filtrat wird mit HCl neutralisiert, mit Natriumhyposulfitlsg. versetzt und gekocht. Der Nd. wird filtriert, ausgewaschen und gewogen. Er besteht aus $AlPO_4$ mit 22,36% Aluminium. (JSI. **8**. 965—66. 5/12. 89. Newcastle. Sektion.) BODLÄNDER.

**W. Minor**, *Bestimmung des Zinks im Galmei.* Der gewöhnliche Galmei enthält bekanntlich neben kohlensaurem Zink noch Kieselzinkerz und Blende. Über die Methoden zur Bestimmung des kohlensauren und kieselsauren Zinks gehen nun die

Meinungen sehr auseinander. Häufig wird die Methode empfohlen, durch 2—3 maliges Auskochen des Galmeis mit konz. Ammoniak Kieselzinkerz und kohlensaures Zink zu lösen, um auf diese Weise den Gehalt an Schwefelzink zu ermitteln. Andere haben wieder die Ansicht, dafs bei der Behandlung mit Ammoniak nur kohlensaures Zink in Lsg. gehe. Letzteres ist indes nach den Versa. des Vf.'s absolut unrichtig. Arbeitet man überhaupt mit $NH_3$, so mufs der Galmei äufserst fein gerieben und womöglich gebeutelt sein. Es werden hierbei aufser kohlensaurem Zink gewisse Mengen Kieselzinkerz gelöst, doch gelingt es selten, die Gesamtmenge des kieselsauren Zinks zu lösen. Infolge dessen ist die $NH_3$-Methode überhaupt nicht zu brauchen. Soll in einem Galmei der Gehalt an kieselsaurem Zink und Blende besonders bestimmt werden, so ermittelt man zuerst in bekannter Weise den Gesamtzinkgehalt durch Aufschliefsen mit HCl. Eine zweite Probe kocht man mit verd. Natronlauge sorgfältig aus, wobei kohlensaures u. kieselsaures Zink vollständig in Lsg. gehen, während Schwefelzink ungelöst bleibt. Auf diese Weise wäre der Gehalt an Blende ermittelt. Zur Bestimmung des kieselsauren Salzes kocht man eine dritte Probe ca. 15 Min. mit 50%iger Essigsäure, welche nur das kohlensaure Salz löst. (ChZ. 13. 1670. 18/12. 89.) SACHSSE.

**Rob. Gasch**, *Methode zur Bestimmung der Ferrocyanverbindungen in den Nebenprodukten der Gasfabrikation.* Zur Bestimmung dieser Verbb. sind in den letzten Jahren gegen acht Methoden vorgeschlagen worden, von denen indes die Gewichtsanalysen schon deshalb nicht zu empfehlen sind, weil sie die Entfernung des Rhodans, der Thonerde, Schwefels, Schwefelwasserstoffs, Kalks und Ammoniaks fordern, also zu ihrer Ausführung viel zu viel Zeit fordern. Von den volumetrischen Methoden nähert sich nach der Erfahrung des Vf.'s am meisten die von ZULKOWSKY angegebene Methode dem Ziele. Sie besteht darin, dafs die Ferrocyankaliumlsg. ohne vorhergegangene Entfernung der verunreinigenden Körper in eine saure und h. Lsg. von Kaliumzinksulfat von bekanntem Zinkgehalte so lange eingelassen wird, bis mit Eisenchlorid durch Tüpfeln auf Filtrierpapier ein Überschufs von Ferrocyan nachgewiesen wird. Um allen praktischen Anforderungen zu entsprechen, mufs diese Methode mit einigen Änderungen versehen werden, die in der Einführung eines anderen Indikators bei Vermeidung des Tüpfelns auf Filtrierpapier und Blau, in der Bereitung einer anderen Zinklsg., der Wahl einer geringeren Konzentration derselben und empirischer, anstatt theoretischer Titerbestimmung bestehen.

Als Indikator empfiehlt Vf. eine Lsg. von essigsaurem Uranoxyd von 1 : 100, bei welcher die Erkennung der Endreaktion keine Vorsicht oder Übung erfordert. Man tupft einen Tropfen der auf kleinen Überschufs von Ferrocyan zu prüfenden Fl. auf Porzellan und läfst einen Tropfen der Uranlsg. hineinfallen, wobei braune Färbung entsteht. Der Nd. von Ferrocyanzinknatrium soll sich nämlich mit dem Uransalze nicht zurückzersetzen, wie er es mit Eisenchlorid thut, deshalb ist vorheriges Abfiltrieren desselben durch senkrechtes Aufstellen des Glasstabes auf Filtrierpapier und die alleinige Prüfung des Randes, wie es ZULKOWSKY vorschreibt, hier entbehrlich. ZULKOWSKY mufste ferner das Doppelsalz von Zinkkaliumsulfat wählen, weil er den Titer auf die Wägung stützte, und weil das Doppelsalz beständiger ist als das einfache. Zweckmäfsiger ist es indessen, die Zinklsg. gleich auf reinstes gelbes Blutlaugensalz einzustellen, und in diesem Falle darf man auch das einfache Zinksalz, welches leichter zur Hand ist, anwenden. Man nimmt die Konzentration der Zinklsg. am besten so, dafs 1 ccm 0,02—0,03 gelbem Blutlaugensalz entsprechen. Zur Bereitung der Blutlaugensalzlsg. schneidet man aus ganz grofsen Krystallen (die allein die Gewähr bieten, dafs sie im Fabrikbetriebe aus reiner Lauge dargestellt sind) Blättchen, so dünn wie Glimmerblättchen, und trocknet sie bei 30—40°, wobei sie nicht verwittern. Man löst 20 g davon zu 1 l. Andererseits bereitet man sich aus Zinksulfat oder Kaliumzinksulfat einige Liter einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lsg., wobei

man beachtet, daſs 10 Äq. Zn durch 7 Äq. gelbes Blutlaugensalz gefällt werden. 10 ccm dieser Zn-Lsg. werden mit etwas W. verd. auf 70—80° erhitzt, darauf läſst man aus der Bürette von der bekannten Ferrocyankaliumlsg. so lange zufliefsen, bis die oben beschriebene Rk. auf überschüssiges Ferrocyan eintritt.

Bei Anwendung des Verfahrens auf alte Gasreinigungsmasse wägt man 20 g derselben in eine angewärmte Porzellanreibschale ab, versetzt sie mit angewärmter, gemessener, 15—20%iger Natronlauge und verreibt unter allmählichem Zusatz von erwärmtem, gemessenem W. zu einem mitteldicken Brei. Das feine Verreiben ist sehr wichtig, wichtiger als das Stehenlassen. Die Wärme des Reibschaleninhaltes darf indessen 50° nicht überschreiten, sonst erhält man falsche Resultate. Wenn der Brei keine griesliche Oberfläche mehr zeigt, spült man ihn in ein 200 ccm Kölbchen und füllt bis zur Marke auf, mischt u. filtriert ohne Aufenthalt direkt in die Bürette. Zu den 10 ccm Zinklsg. setzt man so viel Schwefelsäure von 10—15% zu, als man nötig hält, um die Zinklsg. bis zum Ende der Bestimmung sauer zu erhalten. Ein Überschuſs schadet also nicht.

Bei Anwendung des Verfahrens auf Ammoniakwasser etc. füllt man einen graduierten Cylinder von 500 ccm bis zu 250 ccm damit auf, setzt einige kleine Eisenvitriolstückchen und ein Ätznatronstückchen zu. Letzteres ist nicht immer nötig, doch empfiehlt es sich, der Gleichartigkeit der Unters. wegen dies zu thun, weil man schwer beurteilen kann, ob so viel freies $NH_3$ vorhanden ist, daſs dessen Alkalinität ausreicht. Man schüttelt dann einige Zeit. Die Umsetzung in Ferrocyan geht schnell vor sich, man kann auch zur Sicherheit den Cylinder in warmes W. stellen, doch darf dessen Inhalt sich nicht über 50° erwärmen. Man nimmt darauf eine kleine Probe der Fl., säuert sie mit Schwefelsäure an, setzt Eisenvitriollsg. im Überschusse zu und beurteilt nach der Menge des gebildeten hellblauen Nd., ob so viel Ferrocyan vorhanden ist, daſs man unter Vorlage von 5 ccm oder von 2 ccm Zinklsg. die Bestimmung vornehmen kann. Den übrig gebliebenen Inhalt des Cylinders filtriert man sorgfältig von Eisenoxydul und Schwefeleisen ab und bestimmt auf angegebene Art das Ferrocyan. Gewinnt man aus der dem 500 ccm Cylinder entnommenen Probe nicht die Überzeugung, daſs sich das Ammoniakwasser in dieser Verdünnung zweckmäſsig untersuchen läſst, so gieſst man die kleine Probe in den 500 ccm Cylinder zurück, säuert dessen unfiltrierten Inhalt mit Schwefelsäure allmählich an und setzt, wenn nötig, noch Eisenvitriollsg. zu. Erhält man aus den 250 ccm noch zu wenig Hellblau, so bereitet man noch eine zweite Portion. Filter samt Hellblau bringt man dann in ein 100 ccm-Kölbchen mit Marke und zersetzt das Hellblau so lange mit Natronlauge, bis der Nd. schwarzgrün geworden ist und Neigung hat, eisenoxydfarbig zu werden. Solange er noch grün ist, fehlt es an Natronlauge, man hilft mit dieser oder mit Erwärmen bis zu 50° nach, füllt bis zur Marke auf, mischt und filtriert sorgfältig, damit kein Eisen durchläuft und den Zinkniederschlag bläulich färbt. (Gas. **32**. 966—71. 15/11. 89.) SACHSSE.

**G. Lunge**, *Über die Fällung von Thonerde und Eisenoxyd mit Ammoniak.* Mit Recht hat BLUM (**88**. 303 u. **89**. I. 454) hervorgehoben, daſs man bei Ausführung der Vorschrift von FRESENIUS zur Fällung von Eisenoxyd und Thonerde, die mit $NH_3$ im Überschuſs versetzte Lsg. so lange zu kochen bis das freie $NH_3$ verjagt ist, leicht Verlust erleiden kann, weil sich Salmiak zersetzt, u. Thonerde u. Eisenoxyd zum Teil wieder als Chloride in Lsg. gehen. BLUM empfiehlt einen Zusatz von Salmiak und entschiedenen Überschuſs von $NH_3$. Auch Vf. hat bei seiner Bestimmung des Pyritschwefels (**89**. II. 56, 700 u. 702) empfohlen, einen schwachen Überschuſs von $NH_3$ zuzusetzen und diesen nicht wegzukochen, sondern nur 10 Minuten, bis sich der Nd. gut abgesetzt hat, gelinde zu erwärmen; dann geht keine $H_2SO_4$ in den Nd., u. man braucht diesen nicht so lange und so heftig zu glühen, um alle $H_2SO_4$ zu verjagen und konstantes Gewicht zu erhalten. In Ggw. von Salmiak ist keine

Spur Thonerde in überschüssigem $NH_3$ l. Bei dem von BLUM u. dem Vf. empfohlenen Verfahren ist auch Fällung und Auswaschen weniger zeitraubend, letzteres weil der Nd. weniger schleimig ist. (ZAng. 1889. 634—35.) BODLÄNDER.

**Eugen Glaser**, *Methode zur Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde in Phosphaten.* Für die Unters. von Phosphaten besteht eine konventionelle Methode darin, die salzsaure Lsg. mit $NH_3$ zu fällen und mit Essigsäure schwach anzusäuern, damit Kalk und Magnesia in Lsg. gehen, Thonerde und Eisenoxyd mit einem Teil der Phosphorsäure verbunden im Nd. bleiben; dieser wird mit HCl vom Filter wieder gelöst, die Lsg. wird mit Phosphorsalzlsg. versetzt, mit $NH_3$ gefällt und mit wenig Essigsäure angesäuert. Der Nd. wird abfiltriert, gewaschen, geglüht und gewogen, u. die Hälfte der gefundenen phosphorsauren Salze wird als Eisenoxyd u. Thonerde in Rechnung gesetzt. Bei dieser Methode macht es einen sehr wesentlichen Unterschied, ob man einige Tropfen Essigsäure mehr oder weniger anwendet, weil dann entweder Eisenoxyd und Thonerde zum Teil gelöst werden, oder ein Teil der Erdalkaliphosphate dem Nd. beigemengt bleibt. Vf. empfiehlt, den Kalk quantitativ von der Phosphorsäure durch $H_2SO_4$ unter Zusatz von A. zu fällen; dann können phosphorsaures Eisenoxyd u. phosphorsaure Thonerde von Kalk u. Magnesia frei durch $NH_3$ gefällt werden. Man löst 5 g Phosphat in 25 ccm $HNO_3$, D. 1,2 und 12,5 ccm HCl, D. 1,12 und bringt die Lsg. auf 500 ccm. Zu 100 ccm des Filtrats = 1 g Substanz setzt man 25 ccm $H_2SO_4$, D. 1,84, und nach 5 Minuten 100 ccm 95%igen A.; man läfst erkalten, füllt auf 250 ccm auf u. schüttelt gut durch; da Kontraktion eintritt, füllt man von neuem bis zur Marke mit A. auf. Nach halbstündigem Stehen filtriert man 100 ccm ab, verjagt den A., fügt 50 ccm W. hinzu, versetzt mit $NH_3$ im geringen Überschufs, verkocht das überschüssige $NH_3$, läfst erkalten, filtriert, wäscht mit w. W., glüht und wägt; die Hälfte der gefundenen Phosphate berechnet man als Eisenoxyd und Thonerde. Beleganalysen wurden in grofser Anzahl ausgeführt unter Zusatz von gewogenen Mengen von Thonerde und Eisenoxydsalzen zu reinen Kalkphosphaten und zu einem von Eisenoxyd und Thonerde freien Guano. Sie ergaben, dafs nach der konventionellen Methode immer zu geringe und unter einander differierende Resultate erhalten wurden, während die Alkoholmethode Werte lieferte, die unter einander und mit den berechneten gut übereinstimmten. Auch bei Unters. von Handelsphosphaten, namentlich von Somme- und belgischen Phosphaten lieferte die konventionelle Methode viel niedrigere u. bei wiederholter Unters. derselben Proben minder unter einander übereinstimmende Werte als die Alkoholmethode. (ZAng. 1889. 636—38. Hamburg. Lab. von GÜSSEFELD.) BODLÄNDER.

**Hermann Alt** und **Julius Schulze**, *Trennung des Zinks vom Nickel.* Von allen Methoden der Trennung des Zinks vom Nickel ist nur die einzige mittels Cyankalium oder Blausäure scharf, d. h. wenn diese Reagenzien absolut rein sind. Vff. veröffentlichen nun folgende Methode, welche völlig befriedigende Resultate gab. Leitet man in eine stark bernsteinsaure Lsg. von Zink und Nickel Schwefelwasserstoff, so fällt alles Zink als schneeweifses Schwefelzink, während das Nickel in Lsg. bleibt; die Lsg. kann heifs oder kalt sein; ein Überschufs des Fällungsmittels schadet nicht. — Bei den Verss. fiel stets ein von Nickel völlig freies, rein weifses Schwefelzink aus, mochten auch Zinksulfat, und Nickelnitrat in den verschiedensten Verhältnissen vorhanden gewesen sein und das Einleiten von Schwefelwasserstoff kalt oder heifs, 5 oder 30 Minuten statt gefunden haben. Resultate: Zn: 22,66% statt 22,66%; Ni: 20,39% statt 20,19%. Zu bemerken ist, dafs Salze in der bernsteinsauren Lsg. nicht vorhanden sein dürfen, da sonst leicht Schwefelnickel mit ausfällt. — Analyse von *Argentan:* Man löst in Salpetersäure, dampft ab und entfernt das Zinnoxyd; fällt dann das Kupfer mittels Schwefelwasserstoff, neutralisiert, nachdem das Filtrat von letzterem befreit ist, nahezu mit Kalilauge und fällt das Eisen wie gewöhnlich mittels essigsauren Natriums (20 Tropfen 10%ige Lsg.) in der Siedehitze. Im Filtrat wird

durch Mineralsäure die Essigsäure vertrieben und dann Zink und Nickel mit kohlensaurem Natrium gefällt. Die Carbonate werden in Bernsteinsäure gelöst, ein Überschufs von Bernsteinsäure (ca. 5 g) hinzugefügt, dann das Zink aus der sd. Fl. mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und als solches wie gewöhnlich bestimmt. Zum Filtrat giebt man zur Vermeidung des Ausfällens von Schwefelnickel beim Eindampfen etwas Salzsäure, kocht und fällt mit Kalilauge in der Siedehitze das Nickel als Nickeloxydulhydrat aus, was auch bei Ggw. von viel Bernsteinsäure völlig quantitativ geschieht. — 1,434 g Neusilber lieferten: 0,08 % Sn; 1,08 % Fe; 63,25 % Cu; 20,20 % Zn; 15,34 % Ni, in Summa = 99,95 %. (B. **22**. 3259—62. 13/1. [14/12. 89.] Braunschweig. Chem. Lab. d. techn. Hochschule.) WACHTER.

**W. Stahl**, *Untersuchung manganhaltiger Zinkblenden mittels Natriumsulfids* (vgl. **89**. II. 813). Zur Entfernung von Mangan und Blei dampft man die Lsg. der Blende in konz. $HNO_3$ ein und fügt so lange Kaliumchlorat zu, bis sich nicht mehr die grünlichgelben Dämpfe von $ClO_2$ entwickeln, bis also alles Mangan in Hyperoxyd verwandelt ist; dann kocht man, verd. vorsichtig mit wenig W., macht ammoniakalisch und filtriert. Das Mangan und die Hauptmenge des Bleis sind im Nd., den Rest des Bleies entfernt man aus der Lsg., indem man Ammoniumphosphat zufügt und nach 2 Stunden filtriert. Die Ndd. löst man in $HNO_3$ und wiederholt die Behandlung, um den Rest des Zinks in Lsg. zu bringen. Die gesamte zinkhaltige Fl. titriert man mit Natriumsulfid unter Anwendung von Bleipapier als Indikator. Kupfer bestimmt man in einer gröfseren Substanzmenge nach Entfernung des Mangans kolorimetrisch und bringt dessen Menge von dem durch Natriumsulfid erlangten Wert in Abzug. (BHZ. **49**. 5—6. Niederfischbach bei Siegen.) BODLÄNDER.

**W. G. MacKellar**, *Lösung zum Titrieren des Weldonschlammes auf Manganhyperoxyd.* Die Vorschläge beziehen sich auf die Titerstellung von Ferrosulfatlösung und haben nur für das englische Mafs- und Gewichtssystem Bedeutung. (JSI. **8**. 968—69. Glasgow und Scottish Sektion. 3/12. 89.) BODLÄNDER.

**W. Minor**, *Bestimmung der freien Salzsäure in Zinnchlorürlösungen.* Durch Silbernitratzusatz würden Zinnverbindungen mitfallen; man mufs deshalb das Zinn durch $H_2S$ fällen, dann in einem aliquoten Teil des stark verd. Filtrates $H_2S$ verjagen und HCl mit Natronlauge titrieren. Aus dem durch Titrierung des Zinns mit Jodlösung ermittelten Gehalt an Zinn berechnet man die Menge des gebundenen Chlors und bringt die entsprechende Menge HCl von dem Ergebnis der Titrierung der Säure in Abzug. (ZAng. 1890. 25—26.) BODLÄNDER.

**Alexander Johnstone**, *Neue, leichte, schnelle und richtige Methode, Zinn in Mineralien zu entdecken.* Man erhitzt das Mineral mit einem Flufsmittel vor dem Lötrohr auf Holzkohle in der Reduktionsflamme. Zinn scheidet sich dabei in Form metallischer Kügelchen von hohem Glanz u. silberweifser Farbe aus. Als Flufsmittel dient kohlensaures Natronkali, event. unter Zusatz von etwas Borax oder Cyankalium. Man zerkleinert die M. im Mörser, entfernt mit W. nicht metallische Bestandteile u. erhält dann das Metall in kleinen weichen Blättchen am Boden des Mörsers oder am Pistill haftend. Man l. etwas in HCl und versetzt mit einem Tropfen Goldchlorid, wobei Cassiuspurpur auftritt. (ChN. **60**. 271. Edinburgh.) BODLÄNDER.

**P. Blunt**, *Nachweis von Silber in Gegenwart von Blei.* Zu der salpetersauren Lsg. fügt man eine kaltgesättigte Lsg. von Bleichlorid. — Vf. hat früher auf dies Verfahren eine quantitative Methode gegründet, wobei die Trübung, welche die Bleichloridlsg. in der zu untersuchenden Lsg. bewirkt, verglichen wird mit derjenigen, welche gemessene Mengen Silberchlorid in einer Lsg. von Bleichlorid u. -nitrat hervorrufen. (ChN. **61**. 11.) BODLÄNDER.

**Schlegel**, *Über Ermittelung des Bleigehaltes in Zinnlegierungen.* Die von WINKLER angegebene Methode, durch die Dichte den Bleigehalt einer Zinnlegierung zu ermitteln (**88**. 1400), ändert Vf. in der Weise ab, dafs er sich einer hydrostatischen

Wage, statt der von WINKLER angegebenen Bürette bedient. (VIII. VBayr. Würzburg. 1889. Nürnberg; PZtg. **34**. 653. 26/10.) PROSKAUER.

**Alexander Johnstone**, *Methode zum schnellen Nachweis von Silber in Gegenwart von Blei.* Die Metallkugel, die man bei Ggw. von Blei u. Silber in einem Erz beim Erhitzen desselben mit Kaliumnatriumcarbonat auf Kohle in der reduzierenden Lötrohrflamme erhält, wird in $HNO_3$ gelöst, und in die Lsg. wird ein Kupfer- und ein Zinkstreifen gelegt. Dabei bedeckt sich in Ggw. von Blei u. Silber der Zinkstreifen mit ersterem, der Kupferstreifen mit letzterem Metall. Zur besseren Charakterisierung taucht man beide Streifen kurz in mäfsig konz. $HNO_3$ und darauf in Kaliumbichromatlsg. Bei Ggw. von Silber am Kupfer zeigt sich rotbraune, bei Ggw. von Blei am Zink zitrongelbe Färbung. (ChN. **60**. 309.) BODLÄNDER.

**James Walker**, *Notiz über die Analyse organischer Kupferverbindungen.* Die Kupferverbb. einiger organischen Körper, namentlich die Kupfersalze der $\beta$-Diketone, sind etwas flüchtig, u. es läfst sich deshalb in ihnen das Kupfer nicht durch Glühen, auch nicht im Sauerstoffstrome bestimmen. Bei Oxydation mit $HNO_3$ aber treten oft Explosionen auf. Vf. leitet über eine gewogene Menge des Kupfersalzes $HS_2$, wobei sich Schwefelkupfer und freies Keton bildet, verjagt letzteres durch Erhitzen im $HS_2$-Strome, glüht sodann im Wasserstoffstrome und wägt das Kupfersulfür. (B. **22**. 3246—47; Edinburgh.) BODLÄNDER.

**Edgar F. Smith** und **Lee K. Frankel**, *Trennung von Kupfer und Kadmium.* Durch Elektrolyse der Doppelcyanide von Kupfer und Kadmium gelingt es, letzteres Metall vom Kupfer vollständig zu trennen, eben so wie dies teilweise beim Quecksilber (**89**. II. 195) und vollständig beim Zink (**89**. II. 302) gelungen ist. Man wendet wieder eine Verdünnung auf 200 ccm, Zufügung von 5,59 Cyankalium und einen Strom an, der 0,28 ccm Knallgas in der Minute entwickelt. Die Dauer der Elektrolyse ist 16—20 Stunden. Das niedergeschlagene Kadmium ist gänzlich frei von Kupfer, und die Lösung frei von Kadmium.

Die Bildung des Niederschlags von Manganoxyd auf der positiven Elektrode bei Elektrolyse manganhaltiger Lsgg. kann man verhindern, wenn man Rhodankalium zufügt; in diesem Falle scheidet sich das Mangan metallisch auf der negativen Elektrode ab. Es ist indessen nicht möglich, darauf eine Bestimmung des Mangans zu gründen, weil sich der Nd. sehr leicht oxydiert. Auch Nickel, Kobalt und Eisen scheiden sich sehr schnell aus kalten Lsgg. ihrer Rhodanide durch einen schwachen Strom aus. (ChN. **60**. 262—63.) BODLÄNDER.

**G. Lechartier**, *Veraschung vegetabilischer Substanzen.* Zur Vermeidung von Verlusten hierbei sind verschiedene Vorsichtsmafsregeln angegeben worden, z. B. verbrennt BERTHELOT im O-Strome und leitet die Verbrennungsgase über glühende Soda hinweg. Vf. will nun bestimmen, wie grofs diese Verluste unter Umständen werden können. Zu diesem Zweck werden vegetabilische Substanzen (Weizen-, Buchweizensamen etc.) in einer Platinretorte verkohlt und die Dämpfe nach Abkühlung in Salpetersäure aufgefangen. Es wurden immer 40—50 g organische Substanz auf einmal angewandt. Dabei zeigte sich, dafs die Salpetersäure immer schwefelsäurehaltig wurde, dafs aber Phosphorsäure sich nur dann in Spuren nachweifsen liefs, wenn die Destillationsprodd. mehrerer solcher Veraschungen vereinigt wurden. Bei anderen Verss. wurden die bereits verkohlten Weizenkörner im O-Strome weifsgebrannt und die Verbrennungsgase über glühenden Kalk geleitet. Derselbe enthielt keine Phosphorsäure nachher. Endlich wurde die Phosphorsäure in der Asche derselben vegetabilischen Substanz bestimmt, nachdem dieselbe hergestellt war: 1. durch Verbrennung im O-Strome mit vorgeschlagener glühender Soda, 2. durch einfaches Verbrennen im Platintiegel, 3. durch Verbrennung nach Befeuchtung der organischen Substanz mit Kalkmilch und 4. durch Verbrennung nach Befeuchtung mit einer Lsg. von Calciumnitrat. Die Schwankungen der Versuchsresultate lagen bez. der Phos-

phorsäure nur innerhalb der Versuchsfehler, so daſs Vf. besondere Vorsichtsmaſsregeln bezüglich des Phosphors für unnötig und nur für die Bestimmung des Schwefels für nötig hält. (Cr. **109**. 727—31. [11/11.* 89.].) SACHSSE.

**W. Minor**, *Anwendung des Sauerstoffs bei der quantitativen Analyse.* Vf. empfiehlt häufigere Benutzung des Sauerstoffs zur Erleichterung der Veraschung von Weinextrakt, Zucker u. s. w. (ZAng. 1889. 671. Antonienhütte.) BODLÄNDER.

**Crismer**, *Safranin als Erkennungsmittel für Traubenzucker.* Man erwärmt 2—3 ccm einer 0,1%igen Safraninlsg. mit einigen Tropfen der Traubenzuckerlsg. und 2—3 ccm einer 10%igen Natronlauge. Bei 60—65° findet Entfärbung statt. Da das durch Reduktion des Safranins entstandene Prod. unl. ist, so erscheint die Fl. milchig, nach einiger Zeit bilden sich aber an der Oberfläche rote Streifen, durch Wiederherstellung des Safranins unter dem Einfluſs des O der Luft. (CURTMANN, Pharm. R. **7**. 132, benutzt ebenfalls eine alkal. Safraninlsg. zum Nachweis von Zucker im Harn. (Weinl. 1889. 210; VNa. **4**. 195.) PROSKAUER.

**Alphonse L. Brociner**, *Über einige Reagenzien für Alkaloide.* I. Vf. prüfte, ob das *Ammoniumsulforutheniat* ebenso auf Alkaloide wirke, wie das FRÖHDE'sche Reagens (Sulfomolybdat), das MANDOLIN'sche Reagens (Sulfovanadat) und das Sulfoniobat (**88**. 1294). Solanin färbt sich mit dem Schwefelsäurerutheniat nach einigen Minuten rot, die Färbung verschwindet bald und kehrt beim Erwärmen wieder. Ononin färbt sich bald rot, Chelidonin grün, Imperatorin blau, nachher grün (sehr empfindliche Rk.). — II. Das *Sulfonaurat* (1 g Ammoniumuranat und 20 ccm konz. $H_2SO_4$) giebt ebenfalls einige schöne Rkk., muſs aber stets frisch bereitet werden. Codeïn wird blau gefärbt, ebenso Imperatorin (bei letzterem erscheint die Färbung nicht bald, aber besonders gut in der Wärme), Morphin giebt beim leichten Anwärmen eine grüne Färbung und Chelidonin eine schnell auftretende grüne Rk. (JPCh. [5.] **20**. 390—92. 1/11. 89. Bukarest.) PROSKAUER.

**Reymond**, *Über die Fällung des Eiweiſses aus Harn durch gewisse sog. indifferente Körper.* Bei der Unters. von Harn stöſst man auf Schwierigkeiten, wenn derselbe getrübt ist. Eine Filtration durch Papierfilter ist nicht möglich, eine solche durch Porzellanfilter schwierig. In diesem Falle schüttelt man den Harn mit Talkum, welches man mit HCl gewaschen hat, und filtriert. Vf. hat aber beobachtet, daſs das Mittel auch Eiweiſsstoffe niederschlägt. Versuche, welche mit noch anderen sog. indifferenten Stoffen, Tierkohle, Calciumcarbonat und Phosphat, Magnesia calc. und -carbonat, Wismutsubnitrat angestellt wurden, ergaben ein gleiches Verhalten des Harns. Das Wismutsubnitrat fällte von allen am besten das Serumalbumin u. die Globuline aus dem Harn aus, so daſs das Filtrat nichts mehr davon enthielt. Das Talkum allein oder mit $MgSO_4$ angewandt, könnte zur Fällung der Globuline dienen. Vf. wird diese Unterss. fortsetzen. (JPCh. [5.] **20**. 481—82. 1/12. 89.) PROSKAUER.

**Obermüller**, *Über eine Reaktion des Cholesterins.* Das Cholesterin bildet mit anorganischen wie organischen Körpern einige Verbb., welche sich während des Erkaltens aus dem Schmelzflusse durch charakteristische Farbenreaktionen auszeichnen. Von den schon früher dargestellten Verbb. sind es das Cholesterylchlorid, das Cholesterylamin, das Silbersalz der Cholestensäure und das Cholesterylbenzoat, welche bei ihrem Erkalten diese Farbenrkk. zeigen. Indes fehlt diesen Rkk. die nötige Schärfe und Dauerhaftigkeit, auſserdem ist ihre Darstellung meist nicht genügend einfach, um sie zum Nachweis des Cholesterins verwenden zu können. In dem Propionsäureester, $C_3H_5COOC_{27}H_{45}$, des Cholesterins hat Vf. indes einen Körper gefunden, welcher allen Bedingungen in hohem Grade genügt. Zur Darstellung desselben erhitzt man 10 g trockenen Cholesterins mit etwa 5 g Propionsäureanhydrid. Die Verb. krystallisiert in cholesterinartig rhombischen Blättchen, die bei 98° schm. und beim allmählichen Abkühlen ein prachtvolles Farbenspiel zeigen. Die geschmolzene Verb.

wird beim Abkühlen zuerst violett, dann allmählich blau, grün, dunkelgrün, orange, karminrot und kupferrot. Die prachtvoll tiefblaue Farbe, sowie die grüne erhalten sich längere Zeit ungemein scharf. Bei plötzlichem Abkühlen der Schmelze entsteht die kupferrote Farbe, welche ebenfalls längere Zeit anhält. Die blaue Farbe kann längere Zeit in der Weise erhalten werden, dafs man die in einem Kölbchen befindliche Substanz in eine auf 98° erwärmte Glycerinlsg. taucht und so zum Schmelzen bringt, die anderen Farben thun dies nicht. Diese Farbenerscheinungen sind bedingt durch die Ausscheidung und Wiederauflösung einer bis jetzt unbekannten krystallisierten Substanz, welche vielleicht auf einem Dimorphismus beruht. Man beobachtet die Erscheinungen im reflektierten Lichte am besten, im durchfallenden Lichte sind die Komplementärfarben sichtbar. Bei der Betrachtung unter dem Polarisationsmikroskop im durchfallenden Lichte treten folgende Vorgänge auf. Die geschmolzene Substanz ist zuerst blaugrün, dann blaugrau, hellblau und dabei in fortwährender Bewegung, plötzlich tritt Stillstand ein, es erscheinen Gruppen von sphäroidisch angeordneten Krystallen, welche bei gekreuzten Nicols ein schwarzes Kreuz haben, also aus radiär gestellten doppelbrechenden Krystallen bestehen. Die Masse gerät wieder in Bewegung, die Kreuze verschwinden, es entsteht eine weingelbe Färbung, gemischt mit rosarot, dann eine violette, blaue, hellgrüne und dunkelgrüne, letztere verschwindet plötzlich, und man sieht nun wieder sphärische Aggregate von doppelbrechenden Krystallen, welche indes bedeutend gröfser sind als die ersten.

Zur Ausführung der Rk. sucht man das in einem Körper vorhandene Cholesterin so gut wie möglich zu isolieren, versetzt ein ganz kleines Quantum der isolierten Substanz in einem trockenen Probierglas mit 2—3 Tropfen Propionsäureanhydrid und schm. vorsichtig. Man erhält bei raschem Erkalten eine fettglänzende Masse. Die Farbenerscheinung ist sehr deutlich zu beobachten, wenn man einige Körnchen dieser Masse an einem Glasstabe zum Schm. erhitzt und den Stab dann während des Abkühlens vor einem dunklen Hintergrunde betrachtet. (Physiol. Ges. Berlin. [28/6.*] DBR. 1889. 556—58. 27/11. 89.) SACHSSE.

**Prunier**, *Einwirkungen von Sulfiden auf Chloral und Chloroform.* BAUDRIMONT hatte vorgeschlagen, eine wss. Lsg. von Chloralhydrat zur Unterscheidung von Sulfiden und Sulfhydraten zu verwenden; die Monosulfide geben eine Färbung oder einen braunroten Nd., die Sulfhydrate einen weifsen Nd. Die Rk. ist nur eine momentane. Vf. hat die Rk. zu verbessern versucht und daher die Einw. von $K_2S$, $H_2S$ u. $K_2S_6$ auf Chloral und Chloroform studiert, worüber er später ausführlich berichten wird. In der vorliegenden Abhandlung werden meist nur theoretische Betrachtungen über die BAUDRIMONT'sche Rk. angestellt. (JPCh. [5.] **20**. 385—90. 1./11 89.) PROSKAUER.

## Patente.

**M. Corsepius**, Königsberg i. Pr. *Füllungsmasse für galvanische Elemente.* Diese Füllmasse wird dadurch hergestellt, dafs zunächst Braunstein und Thon gemischt werden, dann dieser Mischung Salzsäure zugesetzt und nach Vermengung derselben mit dem Gemisch von Braunstein und Thon eine weitere Menge Thon zugesetzt wird. Der Zusatz von Thon zu Braunstein und Salzsäure soll das Entweichen des aus letztgenannten beiden Substanzen sich bildenden Chlors verhüten, und ferner infolge seines Gehaltes an Calcium- und anderen Leichtmetallverbindungen zersetzend auf das entstehende Manganchlorid einwirken. Die Beimischung einer weiteren Menge Thon soll die Neutralisierung des Gemisches, Zers. des Chlormangans und Ausfällung von Mangancarbonat oder Manganhydroxyd bewirken. Aufserdem aber soll ein Teil der basischen Bestandteile dieses Thons sich mit dem Chlor zu Hypochloriten ver-

einigen, ehe er an weiteren Rk. teil nimmt. Das durch den Thon festgehaltene Chlor wirkt nun in der nicht mehr sauer reagierenden Masse äufserst heftig oxydierend auf das Manganhydroxyd ein, welches in höhere hydratische Oxyde oder in Superoxyd übergeht. (Pbl. **10**. 852. DRP. 49499. 28/9. 88.)

**A. Zierfufs**, Leipzig. *Darstellung von Erregungspasten für Trockenelemente.* Die Erregungspaste wird entweder durch Beimengungen von amorpher in Alkalicarbonat löslicher Kieselsäure zur Erregungsflüssigkeit oder in der Weise hergestellt, dafs Alkalisilikat zu solchen Erregungsflüssigkeiten zugesetzt wird, welche vermöge ihrer Zus. das Alkalisilikat unter Ausfällung amorpher Kieselsäure in Gallertform zersetzen. (Pbl. **10**. 852. DRP. 49423. 4/10. 88.)

**E. Liebert**, Berlin. *Erregungsflüssigkeit für galvanische Elemente.* Diese Erregungsflüssigkeit, welche in sehr viel höherem Mafse als die sonst gebräuchliche Chromsäure den Anforderungen an Spannung, Stromstärke und Dauer der Batterie entsprechen soll, besteht aus einer Lsg. von Chromsesquichlorid in Salzsäure (da das krystallisierte Salz nur in salzsaurer Lsg. sich nicht zers.), und zwar in äquivalenten Mengen. (Pbl. **10**. 903. DRP. 49655. 9/4. 89.)

**C. Bennert**, Hebburn-on-Tyne, England, *Darstellung eines grünen schwefelhaltigen Farbkörpers aus α-Nitronaphtalin.* 200 Teile α-Nitronaphtalin werden auf 200—220° erhitzt u. allmählich mit 45 Teilen zerkleinertem Schwefel versetzt. Unter beträchtlicher Wärmeentwickelung entweicht schweflige Säure. Die hierbei erhaltene Schmelze bildet nach dem Erkalten eine glänzende Masse von porösem Aussehen. Durch Behandeln der gepulverten Schmelze mit h. Aceton wird noch vorhandenes Nitronaphtalin u. Schwefel, sowie eine Menge schwieriger Nebenprodd. entfernt. Aus dem Rückstand wird mit Schwefelkohlenstoff ein grüner Farbstoff extrahiert. (Pbl. **10**. 655. DRP. 48802. 23/10. 88.)

**Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.**, Elberfeld, *Darstellung von unsymmetrisch substituierten Diamidotriphenylmethanderivaten und von Sulfosäuren derselben.* Läfst man 1 Mol. Benzaldehyd gleichzeitig auf 1 Mol. Dimethylanilin bei Ggw. wasserentziehender Mittel einwirken, so entsteht nicht-Tetramethyldiamidotriphenylmethan neben symmetrischem Dimethyldibenzyldiamidotriphenylmethan, sondern es wird die intermediäre Base, nämlich das Trimethylbenzyldiamidotriphenilmethan gebildet. In analoger Weise werden erhalten: Asymmetrisches Dimethyldibenzyl-, Dimethyläthylbenzyl-, Diäthylmethylbenzyl-, Methyläthyldibenzyl-, Methyläthylmethylbenzyldiamidotriphenylmethan u. die entsprechenden Äthylderivate. Durch Sulfurieren der Basen und Oxydation werden blaugrüne Farbstoffe gewonnen. (Pbl. **10**. 655. DRP. 48928. 12/1. 89.)

**Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Darstellung einer Imidverbindung des Fluoresceïnchlorids.* Durch Erhitzen von Fluoresceïnchlorid mit konz. wss. Ammoniak auf 190—200° erhält man eine Imidverbindung $C_{20}H_{11}Cl_2NO_2$, welche aus Bzl. krystallisiert. Durch Zusammenschmelzen mit fetten oder aromatischen Aminen unter Zusatz von Chlorzink bei 250—270° liefert dieselbe roth- bis blauviolette Farbstoffe. (Pbl. **10**. 655. DRP. 48980. 14/4. 89.)

**Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation**, Berlin. *Darstellung von α-Amidonaphtol aus der Naphtalidinsulfosäure.* Während beim Erhitzen von Naphtionsäure mit Alkalien die Amidogruppe durch eine Hydroxylgruppe ersetzt wird und eine Naphtolsulfosäure entsteht, liefert die Naphtalidinsulfosäure bei der gleichen Rk. ein neues Amidonaphtol, indem die Hydroxylgruppe für die Sulfogruppe eintritt. Dasselbe unterscheidet sich von den bekannten Isomeren besonders dadurch, dafs es mit Diazonaphtalinsulfosäure einen Farbstoff liefert, während dies bei dem o-Amidonaphtol und p-Amidonaphtol nicht der Fall ist. (Pbl. **10**. 852. DRP. 49448. 13/2. 89.)

**J. Dittrich** in Firma **Marschner und Dittrich**, Nixdorf, Böhmen. *Darstellung eines goldfarbenen Überzuges auf kleinen Metallgegenständen.* Die aus Tomback- oder Messing- oder dergleichen Blech mit vertieften Verzierungen, Inschriften, Namen u. s. f. geprägten Metallgegenstände werden zuerst, wie üblich, gelb gebrannt und in einem gewöhnlichen Silbersude versilbert, worauf sie zwecks unechten Vergoldens in ein Bad gebracht werden, welches folgende Zus. hat:

3,000 kg Wasser, 0,300 kg Natriumthiosulfat, 0,100 kg Bleizucker.

Der Bleizucker wird für sich im Wasser vorher aufgelöst und die gesättigte Lsg. desselben der ersten Lsg. zugesetzt. In dieses auf 60—75° erwärmte Bad werden die versilberten Gegenstände so lange hineingetaucht, bis dieselben Goldfarbe angenommen

haben, welches je nach der Wärme des Bades etwa 2—3 Minuten dauern soll. (Pbl. **10**. 883. DRP. 49 283. 27/1. 89.)

**Chemische Fabrik Grünau, Landshoff und Meyer**, Grünau bei Berlin. *Darstellung von Alkalisulfaten und Calciumsulfit aus Alkalisulfit enthaltenden Fabrikationslaugen mittels Calciumsulfat.* Zur Abscheidung von Sulfiten aus von der Darstellung der Phenole durch Verschmelzen sulfosaurer Salze mit Ätznatron, von der Darstellung von Cellulose nach dem Sulfitverfahren u. s. w. herrührender Fabrikationslaugen, werden dieselben unter Kochen und fleifsigem Rühren mit frisch gefälltem, schwefelsaurem Kalk oder fein gemahlenem, gebranntem Gips versetzt; hierbei geht Glaubersalz in Lsg., und Calciumsulfid, welches durch Filtration u. Auswaschen vom Glaubersalz getrennt wird, wird abgeschieden. (Pbl. **10**. 593. DRP. 48 269. 13/9. 88.)

**L. Martini**, Eisenach. *Bedrucken von Porzellan, Steingut, Fayence und dergleichen.* Zunächst wird eine mittels Firnis, Honig etc. angeriebene flufsfreie Metalloxydfarbe auf den zu bedruckenden Gegenstand aufgetragen, aufgemalt oder aufgedruckt.

Damit die Glasur des bedruckten Gegenstandes beim nachherigen Brennen eine Vereinigung mit den aufgedruckten Zeichen eingeht, und damit letztere glasähnlich erscheinen, wird die noch frische, feuchte, aus Metalloxyd bestehende Farbe mit dem pulverisierten Flufs, einem fein pulverisierten, farblosen Glase ausreichend gesättigt. Man läfst den pulverisierten Flufs auf der feuchten Metalloxydfarbe und letztere auf der Glasur des zu bedruckenden Gegenstandes fest antrocknen. Da der Flufs, welcher über die Druckumrifslinien beim Aufbringen des pulverisierten Flufspulvers gelangt, farblos ist, so kann man ohne jede weitere Reinigung zum Einbrennen schreiten. (Pbl. **10**. 891. DRP. 49 197. 12/7. 88.)

**O. Knöfler**, Berlin und **H. Ledderboge**, Oranienburg. *Darstellung von Aluminium und Magnesium aus den Oxyden.* Zur Darst. von Aluminium und Magnesium wird eine Mischung der Oxyde dieser Metalle mit Kohle in Stabform gebracht. Diese Stäbe werden dann nach Art der Kohlen in Bogenlichtlampen in einen elektrischen Stromkreis eingeschaltet, während die Einw. der sich bildenden Kohlenoxyde auf das reduzierte Metall durch einen Strom indifferenten Gases oder durch Hervorbringung eines luftleeren Raumes verhindert wird. (Pbl. **10**. 881. DRP. 49 329. 6/2. 89.)

**G. Krüfs**, München. *Zerlegung des technischen Nickels und seiner Salze in reines Nickel etc.* Das metallische Nickel ist nach einer vom Erfinder ausgeführten Unters., abgesehen von bekannten technischen Verunreinigungen, kein chemisches Element, sondern eine Legierung. Diese enthält durchschnittlich 98% eines Metalles, dessen Eigenschaften denen des bisher als Nickel bezeichneten Stoffes ähnlich, jedoch nicht die gleichen sind, und welches fortan mit Ni bezeichnet werden soll, sowie ungefähr 2% eines Elementes, welches in seinen Eigenschaften und in dem Verhalten seiner Verbindungen beträchtlich vom Nickel abweicht und einstweilen mit X bezeichnet werden soll.

Man stellt aus gewöhnlichem Nickel, aus Nickelsalzen oder direkt aus den Lsgg. der durch Konzentrationsschmelzen gewonnenen Rohmaterialien X-freies Ni, also Nickel im neuen Sinne des Wortes dar, indem man sich auf das verschiedene Verhalten der Verbb. dieser Elemente stützt; jedoch ist es nötig, eine der unten zu nennenden Operationen mehrmals zu wiederholen, oder noch besser zur Darst. reinen Nickels nach einander mehrere dieser Operationen anzuwenden.

Liegen X-reiche Gemische, bezw. Auflösungen von Ni u. X vor, so ersetzt man zur Trennung des Ni von X die neutralen Lsgg. mit ammoniakalischem Ammoniumoxalat bis zur Wiederauflösung des entstandenen Niederschlages, und dann noch so lange mit geringen Mengen derselben Flüssigkeit, bis nach erneutem Zusatze und einigem Stehen nicht mehr weifses, basisches Oxalat des X ausfällt.

Nachdem die überstehende Flüssigkeit eingedampft ist, wird ihr Rückstand stark geglüht und mit einer zur Lsg. genügenden Menge Salzsäure versetzt. Hierauf wird in die Chloridlösung festes Ätznatron unter Erwärmen eingetragen, die Masse geschmolzen und die Schmelze in kaltes W. gebracht, wobei die Natriumverbindung des X-Oxydes in Lsg. geht, während Ni-Hydroxyd ungelöst bleibt. Letzteres wird in einer Säure gelöst, die Lsg. mit solchen organischen Säuren, welche auch im Stande sind, die Fällung des Aluminiums durch Alkalien zu verhindern, z. B. mit Essig-, Wein- oder Zitronensäure versetzt, und dann wird durch Natronlauge das Hydroxyd des Ni oder durch Ammoniumoxalat Ni-Oxalat gefällt. Hierbei wird alles

X in Lsg. gehalten, da durch die vorangegangenen Operationen schon der gröfste Teil des X entfernt worden ist.

Statt dessen kann man auch die Auflösungen des technischen Nickels in reines Ni oder seine Salze und in das Element X, bezw. in seine Verbb. zerlegen, indem man sie in Kontakt mit einem Metalle bringt, welches elektropositiver als Nickel selbst ist. Hierbei wird das Nickel, z. B. wenn eine Nickelsulfatlösung mit Zinkstaub erwärmt wird, als Metall ausgefällt, während das Zink als Sulfat in Lsg. geht und die X-Verb. unverändert bleibt. (Pbl. **10**. 599. DRP. 48547. 12/1. 89.)

**D. J. Reisz, M. Berkovits und J. Bichler,** Budapest. *Darstellung einer Nickelzinnlegierung.* 30—50 dg Nickel werden bis zur Rotglut erhitzt; dann wird 1 kg bis auf 150° erhitzten reinen Zinnes beigemengt und, nachdem diese beiden Metalle sich chemisch miteinander verbunden haben, wird die Legierung in eine in besonderem Gefäfs bis auf 150° erhitzte reine Zinnmasse im Gewicht von 99 kg hineingegossen und die ganze Masse dann eine Zeit lang umgerührt. (Pbl. **10**. 800. DRP. 49121. 5/3. 89.)

**J. Muir,** Mains House, Beith, England, *Wiedergewinnung des Zinns aus Abfällen von verzinntem Eisen.* Das Verfahren ist eine Kombination folgender bekannter Operationen:

Die mit Weifsblechabfällen etc. gefüllten Kästen werden in mit Salzsäure gefüllte Gefäfse (Küpen) getaucht und darin auf und nieder bewegt. Man beginnt mit der schon nahezu gesättigten Säure und endigt mit der frischen Säure. Um aus der Salzsäure jede Spur von arseniger Säure zu entfernen, wird in den Säuretrog ein wenig Zinnchlorid gebracht, wodurch sich angeblich die verunreinigende Substanz als arsenigsaures Zinnoxyd niederschlägt. Der Inhalt der erschöpften Säureküpen wird in ein Gefäfs abgelassen, in welchem man die Säure durch Kalkmilch abstumpft, damit sich das etwa in Lsg. gehaltene Blei ausscheide und absetze. Der klaren Lsg. setzt man Zinkabfälle zu und erhitzt durch Dampf. Das Zinn wird niedergeschlagen. Nach dem Abfiltrieren des Zinns wird zur Ausfällung von Zinkhydroxyd zu dem Filtrat Kalkmilch gesetzt und gekocht, bis der Niederschlag eine schwachgrünliche Färbung von Eisenhydroxydul zeigt. Das ausgefällte Zinkhydrat wird abfiltriert. Aus der abfiltrierten Lsg. schlägt man alles Eisen mit Kalkmilch als $Fe(OH)_2$ nieder. (Pbl. **10**. 761. DRP. 48823. 1/9. 88.)

**B. L. Mosely** und **C. Chambers,** Hastings, England. *Darstellung von beliebig geformten widerstandsfähigen Blöcken aus Kieselsäure im Tridymitzustand.* Kieselerde soll zunächst durch Erhitzen in den Tridymitzustand übergeführt werden, hierauf wird kieselsäurehaltiges W. zugeführt, so dafs durch Mischen eine plastische M. entsteht, welche in Formen gebracht, getrocknet u. dann der Glühhitze eines Porzellanofens so lange ausgesetzt wird, bis die mit dem W. zugesetzte Kieselsäure gleichfalls in die Tridymitform übergeführt ist. (Pbl. **10**. 891. 49670. 18/12. 88.)

**J. Widmer,** Wiesbaden. *Bleichen von Leim, Gelatine und Blutalbumin.* Zur Erzielung eines hellen Leims werden 100 kg erwärmter Leimgallerte mit je 1 kg Zinkstaub und Oxalsäure unter Umrühren einige Zeit erwärmt, wodurch vermieden wird, dafs lösliche Zinkverbindungen das Fabrikat verunreinigen. (Pbl. **10**. 561. DRP. 48146. 8/12. 88.)

**Badische Anilin- und Sodafabrik,** Ludwigshafen a/Rh. *Darstellung von Farbstoffen aus der Gruppe des Metaamidophenolphtaleïns.* Nach dem Verfahren des Hauptpatentes, bezw. des ersten Zusatzes (Nr. 45263 vgl. Bd. 9, S. 801) werden unter Anwendung von Di-, bezw. Tetrachlorphtalsäureanhydrid die entsprechenden gechlorten Rhodamine erhalten. An Stelle des im Anspruch 1 des Patentes Nr. 45263 genannten Monophenyl-m-amidophenols findet hier auch noch das p-, bezw. o-Monotolyl-m-amidophenol Anwendung. (Pbl. **10**. 391. DRP. 47451. 18/3. 88; IV. Zus.-Pat. zu 44002. 13/11. 87. — C. **88**. 1254.)

**Badische Anilin- und Sodafabrik,** Ludwigshafen a. Rh. *Darstellung von alkylierten m-Amidophenolen.* Wird an Stelle der Dialkylamidobenzolmonosulfosäuren nach dem Verfahren des Patents Nr. 44792 die Monomethyl-, bezw. Monoäthylamidobenzolsulfosäure mit Ätzalkalien bei 200—220° verschmolzen, so resultieren Monomethyl-, bezw. Monoäthyl-m-amidophenol. Ersteres ist ein in Alkohol, Benzol und Äther leicht lösliches zähes Öl, letzteres krystallisiert in farblosen federförmigen Krystallen (F. 62°.) Mit Phtalsäureanhydrid liefern beide die symmetrischen Dialkylrhodamine. (Pbl. **10**. 561. DRP. 48151. 1/2. 89.)

**Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning,** Höchst a M. *Darstellung gelber und brauner Farbstoffe durch Einwirkung nitrierter Diazoverbindungen auf Oxycarbonsäuren.* In derselben Weise wie aus den im Hauptpatent 44170 genannten Nitranilinen wird aus dem o-Nitranilin ein gelber, beizenfärbender Azofarbstoff erhalten. Ferner werden an Stelle der Salicylsäure die drei isomeren o-Carbonsäuren der Kresole und die $\alpha$-Oxynaphtoësäure verwendet. (Pbl. **10**. 561. DRP. 48357. 21/11. 88.)

**Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning,** Höchst a. M. *Darstellung von Rhodamin.* Erhitzt man das durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Fluorescëin entstehende Chlorid mit Diäthylaminchlorhydrat, Natriumacetat und Alkohol längere Zeit im Autoklaven auf 200—220°, so entsteht Rhodamin. (Pbl. **10**. 561. DRP. 48367. 3/7. 88.)

**Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning,** Höchst a. M. *Darstellung von Farbstoffen aus Fluoresceïnchlorid.* Bei dem durch das Hauptpatent geschützten Verfahren läfst man an Stelle von Diäthylamin folgende andere Amine auf Fluoresceïnchlorid in der Wärme einwirken: Anilin, o-, bezw. p-Toluidin, Xylidin (aus technischem Xylol), $\alpha$-m-Xylidin, Pseudocumidin, $\alpha$-, bezw. $\beta$-Naphtylamin, m-Phenylendiamin, Phenylhydrazin, m-Nitranilin, Monomethyl-, bezw. -äthylanilin oder p-Amidodiphenylamin.

Bei Einw. des Dichlorfluoresceïnchlorids, sowie des Dibrom-, des Tetrabrom- und Tetrachlorfluoresceïnchlorids auf Diäthylamin u. Dimethylamin entstehen Farbstoffe, die als halogenisierte Rhodamine anzusehen sind. Dieselben sind schwächer basisch, in W. schwerer l. u. färben blaustichiger als Rhodamine. Dargestellt sind diejenigen Farbstoffe, welche entstehen: aus Dichlorfluoresceïnchlorid durch Einw. von Dimethylamin, Diäthylamin, p-Toluidin, Monoäthylanilin und Phenylhydrazin, ferner aus Tetrachlorfluoresceïnchlorid durch Einw. von Diäthylamin, Monoäthylanilin und p-Toluidin; und endlich aus Eosinchlorid (Tetrabromfluoresceïnchlorid) durch Einw. von Anilin und p-Toluidin. (Pbl. **10**. 757. DRP. 48367. 3/7. 88.)

**Dahl & Co.,** Barmen. *Darstellung von Azofarbstoffen unter Verwendung der nach Patent Nr. 47102 erhältlichen Sulfosäuren des geschwefelten p-Toluidins.* Gelbe bis rote, auf Baumwolle ohne vorheriges Beizen fixierbare Farbstoffe werden erhalten durch Diazotierung der im Patent 47102 beschriebenen Sulfosäure des geschwefelten p-Toluidins und Kombinierung mit Salicylsäure, $\beta$-Naphtol-$\alpha$- oder $\beta$-Naphtol-$\beta$-monosulfosäure. (Pbl. **10**. 561. DRP. 48465. 21/8. 88.)

**Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.,** Elberfeld. *Darstellung grüner Nitroso-Farbstoffe.* Wird Salicylsäure in ihre Nitrosoverbindung übergeführt und diese der Einwirkung von Eisenchlorid ausgesetzt, so erhält man einen Farbstoff, welcher Wolle luft- und lichtecht grün anfärbt. Derselbe besitzt eine grofse Stärke und Walkechtheit, so dafs er als Cöruliënersatz Verwendung finden kann. (Pbl. **10**. 561. DRP. 48491. 13/11. 88.)

**J. D. Riedel,** Berlin. *Darstellung von p-Amidophenol.* Man giebt zu einer Lsg. von 13,7 kg Paramidophenetol und 37,5 kg 20%iger Salzsäure in 200 l k. W. eine Lsg. von 6,3 kg Natriumnitrit in 50 l W. Die Lsg. der entstandenen Diazoverb. läfst man in eine Lsg. von 9,5 kg Phenol und 20 kg kohlensaurem Natrium in 350 l W. laufen.

Das sich abscheidende Äthyldioxyazobenzol wird nach dem Umkrystallisieren u. Trocknen auf folgende Weise in das symmetrische Diäthyldioxyazobenzol übergeführt: Man löst in 50 l A. 10 kg Äthyldioxyazobenzol und 1,66 kg Natronhydrat; zu der Lsg. giebt man 4,6 kg Bromäthyl und erhitzt unter Druck 10 Stunden lang auf 150°. Man destilliert dann den A. ab, zieht das gebildete Bromnatrium aus dem Rückstand mittels W. und etwas unangegriffenes Äthyldioxyazobenzol durch verdünnte Natronlauge aus.

Behufs Gewinnung des Paramidophenetols aus dem Diäthyldioxyazobenzol reduziert man 10 kg des letzteren mit 6 kg Zinn und 50 kg 20%iger Salzsäure. Wenn das Diäthyldioxyazobenzol gelöst ist, macht man die M. alkal. u destilliert mit überhitztem Wasserdampf das Paramidophenetol ab. (Pbl. **10**. 599. DRP. 48543. 28/12. 88.)

Schlufs der Redaktion: den 21. Januar 1890.

# Chemisches Central-Blatt.

1890 Band I. No. 7. 12. Februar.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

**W. Spring**, *Über eine Zunahme chemischer Energie an der freien Oberfläche flüssiger Körper.* Vf. teilt einige Verss. mit, welche ihm für eine Zunahme der chemischen Energie an der freien Oberfläche der Fll. zu sprechen scheinen. Bläst man an ein in 10% Salzsäure vertikal aufgestelltes Kalkspatblättchen $SS'$ einen Strom von Kohlensäure, Wasserstoff oder Luft (Fig. 36) mittels eines gebogenen Glasrohres $T$, so löst sich die dem Anprall des Gases ausgesetzte Stelle mit solcher Energie, daſs nach Verlauf weniger Minuten das Blättchen durchbohrt wird. Vf. faſst diese Erscheinung dahin auf, daſs infolge des heftigen Gasstromes ein Teil des Blättchens auſser Kontakt mit der Säure gesetzt wird, und sich so eine freie Oberfläche im Innern der Säure bildet, welcher Vf. eine stärker lösende Kraft zuschreibt. Um die näher liegende Vermutung zu widerlegen, daſs infolge der durch die Gasblasen erzeugten Strömung die Säure fortwährend erneuert wird, und so zur stärkeren Wirkung gelangt, hat Vf. mittels der Fig. 37 gezeichneten Versuchsanordnung die Wirkung von inmitten der Säure ruhenden Gasblasen untersucht. Ein Kalkspatblättchen ($a$) wurde an seinem oberen Querschnitt mit einer Wachsschicht überzogen, welche die Angriffsflächen um 1—2 mm überragte. Die infolge der Rk. sich entwickelnde $CO_2$ bildet eine Blase, welche bei $BB'$ durch den Wachsrand festgehalten wird; unter diesen Umständen löst sich der Kalkspat in der Weise, daſs er die in $b$ gezeichnete Form annimmt, d. h. in der Nähe der freien Oberfläche findet eine schnellere Auflösung statt. Taucht man ein Prisma aus Kalkspat zur Hälfte in die Säure, so wird es dort, wo es eintaucht, alsbald entzwei geschnitten, was Vf. wiederum einer vermehrten chemischen Energie der Oberfläche zuschreibt. Ebenso werden Krystalle von Weinsäure, Zucker, Natriumcarbonat, die man teilweise in W. eintaucht, an der Oberfläche des W. entzweigeschnitten, woraus Vf. eine stärkere lösende Kraft derselben herleitet. Vf. meint daher, daſs man, wie von einer physikalischen Oberflächenspannung, so auch von einer „chemischen Oberflächenspannung" sprechen könne. (ZP. 4. 658—62. 1/1. Lüttich.) NERNST.

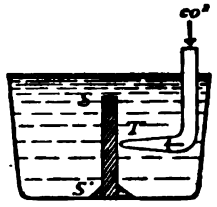


Fig. 36.

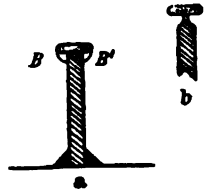


Fig. 37.

**K. D. Krajević**, *Formel für die Spannkraft von Wasserdämpfen im gesättigten Zustande.* Vf. stellt als solche die Formel:

$$\log p = -\frac{M}{T} - L \log T + k + \beta T$$

auf, worin M, L, k u. $\beta$ Konstante sind, $T = T_0 + t$, wobei t die Temperatur in Celsius-Graden anzeigt, u. $T_0$ die sogen. absolute Gefriertemperatur des W. ist. Aus dieser Formel berechnete Werte stimmen mit den REGNAULT'schen besser als die von irgend welchen Formeln abgeleiteten. (Ž. 20. II. 39. St. Petersburg.) JANEČEK.

**Lecoq de Boisbaudran**, *Neue fluoreszierende Körper.* Vf. erhielt dieselben, indem er als aktive Substanz das Samarium u. die Erden $Z\alpha$, $Z\beta$ u. als feste Lösungsmittel Kieselsäure u. Zirkon nahm. $SiO_2$ aus $SiCl_4$ dargestellt, wurde mit Samarium-

acetat befeuchtet und dann bis zum F. des Silbers erhitzt. Im Augenblicke des Schlusses des elektrischen Stromes fluoresziert die M. rosenrot, geht der Strom längere Zeit hindurch, so schwächt sich das Rot ab u. macht Blau Platz. Dieselbe Substanz, sehr stark geglüht, giebt eine schöne, orangefarbene Fluoreszenz. Vf. hat die Wellenlängen des Fluoreszenzlichtes gemessen und teilt diese nebst einer Beschreibung der einzelnen Fluoreszenzstreifen mit. Setzt man zu Zirkoniumchlorid Samarium, dann Schwefelsäure u. glüht stark, so erhält man eine M., welche im ersten Augenblicke orange fluoresziert, bei Andauer des Stromes schwächt sich die Fluoreszenz ab. $SiO_2$ (aus $SiCl_4$) wurde mit etwas $Z\alpha_2O_3$ vermischt, mit Schwefelsäure befeuchtet u. stark calciniert. Die M. fluoresziert glänzend gelb. Im Fluoreszenzspektrum beobachtet man schwache Bänder von $Z\beta$, weil diese Erde etwas das angewandte $Z\alpha$ verunreinigt. Verlängert man die Einw. des elektrischen Stromes, so verschwinden allmählich die zu $Z\alpha$ gehörigen Bänder, während die Bänder von $Z\beta$ fast unverändert bleiben. Ähnliche Erscheinungen treten auf, wenn man Zirkoniumchlorid mit $Z\alpha$ vermischt u. mit Schwefelsäure befeuchtet, stark glüht u. die erhaltene M. auf ihr Fluoreszenzlicht untersucht. $SiO_2$ mit $Z\beta_2O_3$ u. Schwefelsäure stark geglüht, giebt eine erst fast weiſs, dann grünlich fluoreszierende M. (Cr. **110**. 24—28. [6/1.*].) SACHSSE.

**Ernst Fleischl v. Marxow**, *Über die zweckmäſsigste Herstellung monochromatischen Lichtes.* Um Natriumlicht zu erzeugen, schlägt Vf. vor, an Stelle des üblichen Chlornatriums *Bromnatrium* zu verwenden, bei welchem das lästige Dekrepitieren des Kochsalzes wegfällt, und welches ein Licht von auſserordentlich viel gröſserer Helligkeit liefert. (W. **38**. 675—76. 1/12. 89. Wien.) NERNST.

**W. Müller-Erzbach**, *Die Dissociation wasserhaltiger Verbindungen und die Konstitution des gebundenen Wassers.* Nachdem die vom Vf. nach der Veränderung des Dampfdruckes angegebenen Abstufungen in der Zersetzbarkeit wasserhaltiger Verbb. durch direkte Druckmessungen von LESCOEUR u. MATHURIN u. in anderer Weise auch von ROOZEBOOM bestätigt sind, ist die Bedeutung der gemachten Unterschiede für die Konstitution des W. unzweifelhaft geworden. Der leichteren Übersicht wegen hat Vf. nachstehend die an verschiedenen Stellen vereinzelt mitgeteilten Resultate kurz zusammengestellt, wobei jedesmal diejenigen Wassermoleküle, welche eine höhere Spannung zeigen, durch einen Punkt nach rechts abgetrennt sind:

| | |
|---|---|
| $Na_2HPO_4.2H_2O.5H_2O.5H_2O$ | $MnCl_2.H_2O.H_2O$ |
| $Na_2CO_3.H_2O.9H_2O$ | $BaCl_2.H_2O.H_2O$ |
| $Na_2B_4O_7.5H_2O.5H_2O$ | $Na_2S_2O_3.2H_2O.3H_2O$ |
| $Na_2SO_4.10H_2O$ | $PbC_4H_6O_4.3H_2O$ |
| $MgSO_4.H_2O.5H_2O.H_2O$ | $NaC_2H_3O_2.3H_2O$ |
| $NiSO_4.H_2O.5H_2O.H_2O$ | $NaN_3O_6.2H_2O.H_2O$ (? Ref.) |
| $CoSO_4.H_2O.5H_2O.H_2O$ | $CaN_2O_6.4H_2O$ |
| $FeSO_4.H_2O.3H_2O.3H_2O$ | $CaN_2O_6.2H_2O.H_2O$ |
| $ZnSO_4.H_2O.H_2O.5H_2O$ | $ZnN_2O_6.3H_2O.H_2O.H_2O$ |
| $CuSO_4.H_2O.H_2O.H_2O.2H_2O$ | $AlK(SO_4)_2.3H_2O.9H_2O$ |
| $MnSO_4.H_2O.H_2O.3H_2O$ | $Al(NH_4)(SO_4)_2.3H_2O.9H_2O$ |
| $CaCl_2.H_2O.H_2O.2H_2O.2H_2O$ | $AlNa(SO_4)_2.6H_2O.6H_2O$ |
| $MgCl_2.4H_2O.2H_2O$ | $CrK(SO_4)_2.6H_2O.6H_2O$ |
| $CoCl_2.2H_2O.4H_2O$ | $BaH_2O_2.H_2O.H_2O.5H_2O.H_2O$ |
| $NaBr.4H_2O$ | $SrH_2O_2.H_2O.6H_2O.H_2O$ |

(B. **22**. 3181—82. 13/1.) SACHSSE.

**H. Lescoeur**, *Untersuchungen über die Dissociation von Salzhydraten und analogen Verbindungen.* Zweite Abhandlung (vgl. **89**. I. 497). Vf. hat die Dampfspannungen der Hydrate folgender Körper bei Temperaturen von 20—100° bestimmt, um daraus auf die Beständigkeit jener zu schlieſsen: Jodsäure-, Borsäure-, Arsenigsäureanhydrid, Oxalsäure, Baryt, Strontian. Bis zu Temperaturen von 100° sind folgende

Hydrate beständig, indem sie nur eine schwache, aber doch merkliche Dampfspannung besitzen: $C_2H_2O_4 + 2H_2O$, $BaO + 9H_2O$, $BaO + 2H_2O$, $SrO + 9H_2O$, $SrO + 2H_2O$, $J_2O_5 + 2H_2O$, $Bo_2O_3 + 3H_2O$. Auch bei höheren Temperaturen sind folgende beständig: $BaO + H_2O$, $SrO + H_2O$, $Bo_2O_3 + H_2O$, $As_2O_5 + 3H_2O$. Die übrigen Hydrate haben eine Tension, welche von der Maximalspannung des W. nicht weit entfernt ist und verwittern daher leicht. Auf das Einzelne der Darstellungsweise der untersuchten Hydrate sei verwiesen. Die flüssigen Hydrate scheinen dem Vf. sich wie Legg. zu verhalten, so daſs sie von den festen Hydraten streng zu sondern sind, wie Vf. später zeigen wird. Die Dampftensionen der festen Hydrate der Schwefelsäure, Phosphorsäure, des Kalis, Natrons etc. sind zu klein, um gemessen zu werden. (An. [6.] **19**. 35—67. Januar.) NERNST.

**Ladislaus Natanson**, *Charakteristische Temperaturen, Drucke und Volume.* „Charakteristische" nennt Vf. diejenigen Temperaturen, Drucke und Volume, die, in die Zustandsgleichung der verschiedenen Körper eingeführt, jene auf die gleiche Form bringen; solche sind z. B. die dem kritischen Zustande entsprechenden Werte obiger Variabeln, aber es sind keineswegs die einzigen, sondern es giebt für jedes Gas eine unendliche Anzahl charakteristischer Werte, welche, als Einheiten der Variabeln angenommen, die das Gas charakterisierende Zustandsgleichung von seiner speziellen Natur unabhängig machen. (Cr. **109**. 890—92. [9/12.* 89.].) NERNST.

**M. Conrad** und **C. Brückner**, *Beiträge zur Bestimmung von Affinitätskoëffizienten.* 3. *Über die Geschwindigkeit der Ätherbildung.* 1. *Einwirkung von Kaliumalkylat auf Alkyljodide.* 30 ccm einer normalen alkoholischen Lsg. von Benzoësäureäthylester wurden mit 140 ccm A. versetzt u. das Ganze auf 270 ccm mit W. verdünnt. Zu diesem Gemische wurden 30 ccm normale Kaliumäthylatlsg., bez. Natriumäthylatlsg. zugefügt und die Geschwindigkeit der Verseifung acidimetrisch bestimmt. Der Verlauf der Reaktion war in beiden Fällen der gleiche, d. h. bezüglich der verseifenden Wirkung existiert kein merkbarer Unterschied zwischen Kali und Natron. Um zu entscheiden, ob auch bei der Geschwindigkeit der Ätherbildung die beiden Basen sich gleich verhalten, wurde die Einw. von Kaliummethylat und Kaliumäthylat auf Methyl-, Äthyl- und Propyljodid in der gleichen Weise untersucht, wie es früher bei den entsprechenden Na-Verbb. (**89**. II. 175. 899) geschehen war. Es zeigte sich, daſs die Umsetzung der Alkyljodide mit Kaliumalkylat sich um etwa 11% rascher vollzieht, wie mit Natriumalkylat.

2. *Einwirkung von Allyljodid und Benzyljodid auf Natriumäthylat.* Die Geschwindigkeitskonstante des Allyljodids verhält sich zu der des Methyljodids wie 100 : 66,5, die des Benzyljodids ist das 2,6fache der des Methyljodids.

3. *Einwirkung von Alkylbromiden auf Metallalkylate.* Vff. untersuchten die Einw. von Methyl-, Äthyl-, Propyl- u. Allylbromid auf die Äthylate, bez. Methylate des Kaliums und Natriums, um durch Vergleich mit den früher ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der Ätherbildung der entsprechenden Jodide „die relativen Affinitätskonstanten der halogenen Elemente" bestimmen zu können. Die für die Alkyljodide vermittelte Temperaturfunktion stellte sich auch im allgemeinen als für die Alkylbromide giltig heraus, u. war der Verlauf der Reaktion auch hier ein dem GULDBERG-WAAGE'schen Gesetze entsprechender. Auf die Beziehung von Jod zu Brom übte die Natur des Alkylates einen Einfluſs; einfache Gesetzmäſsigkeiten ergaben sich nicht.

4. *Einwirkung von Alkylchloriden auf Metallalkylate.* Es wurden die Geschwindigkeitskonstanten der Einw. von Propylchlorid, Allylchlorid, Benzylchlorid auf Natrium- und Kaliumäthylat gemessen. Letzteres setzt sich um 10—20% schneller um als die Na-Verb. Auf das Versuchsmaterial sei verwiesen. Beziehungen von allgemeinem Interesse haben sich nicht ergeben, auſser daſs die Affinitätskonstanten des Cl u. Br

sich um so mehr dem des J nähern, je rascher die Alkylverbb. des letzteren sich mit den Metallalkylaten umsetzen. (ZP. 4. 631—57. 1/1. Labor. Aschaffenburg.) NERNST.

**N. Beketoff**, *Verbrennungsenergie des Rubidiums.* Mit dem auf die früher beschriebene (89. II. 245) Weise in gröfserer Menge dargestellten metallischen Rubidium, hat Vf. folgende thermochemische Daten bestimmt. 1. Bildungswärme des Hydrates bei Einw. von W. auf das Metall. Es handelte sich darum, die Reaktion so zu mäfsigen, dafs das Rubidium kein Feuer fängt; zu diesem Zwecke wurde das geschmolzene Metall in eine Glasröhre von bekanntem Lumen durch Aufsaugen hineingefüllt; unmittelbar vor der Messung wurde ein Stück der Röhre von geeigneter Länge mittels Feile herausgeschnitten und samt seinem Inhalt an Metall, welcher aus Volum und D. des letzteren sich bestimmen liefs, in das zum Versuche vorbereitete Kalorimeter gebracht. Die Reaktion ging so in etwa 10 Minuten stetig bis zu Ende und erzeugte eine Temperaturerhöhung im Kalorimeter von 2—3°. Die Bildungswärme des W. = 68 400 gesetzt, ergiebt sich für die Rk. $2Rb + O + Aq.$, die Wärmetönung zu 164 800 Cal., somit sehr nahe gleich der entsprechenden des Kaliums. 2. Bildungswärme des Rubidiumoxyds, $RbO_2$. Um diese Gröfse berechnen zu können, mufste die bei der Hydratation des Oxyds entwickelte Wärme gemessen werden. Das Oxyd ist schwer darzustellen, weil es mit noch gröfserer Begier, als die entsprechende Kaliumverb. in das Superoxyd übergeht; es gelang schliefslich, den Körper in der Weise zu erhalten, dafs das bereits teilweise in höhere Oxydationsstufen übergegangene Rubidiumoxyd mit Rubidiummetall im Überschufs unter einer Stickstoffatmosphäre in einer silbernen Schale zusammen geschmolzen wurde. Man erhält so einen Körper von der Zus. $RbO_2$, welcher mit W. kein Gas entwickelt. Für die Rk. $Rb_2 + O = Rb_2O$ berechnete Vf., nachdem er für die Hydratation 69 900 Cal. gefunden hatte, in bekannter Weise die Wärmeentwickelung zu 94 900 Cal., bedeutend kleiner als die entsprechende beim Kalium. Die Oxydationswärme nimmt also bei den Alkalimetallen vom Lithium bis zum Rubidium stufenweise ab. (BPt. [NS.] 9. 173—75. Jan. [14/2.* 89.] Petersb. Ac. de sc.) NERNST.

**M. Ribalkin**, *Das chemische Gleichgewicht zwischen Chlorwasserstoffgas und Wasserstoff in ihrer Konkurrenz um Metalle.* Gut getrocknetes, fein zerteiltes metallisches Kupfer wurde in Glasröhren in einer Atmosphäre von gut getrocknetem Chlorwasserstoffgas eingeschmolzen und längere Zeit in einem Luftbade oder im Schwefeldampf erhitzt. Die Analyse des Gasgemisches geschah in der Weise, dafs man den Inhalt des Glasrohres über Hg auffing, und nachdem man so das Gesamtvolum bestimmt hatte, durch Absorption des HCl mittels W. die Menge des gebildeten Wasserstoffs ermittelte. Die Erhitzung dauerte 9 Stunden; bei Temperaturen von 230—440° ist nach dieser Zeit der Gleichgewichtszustand eingetreten, nicht aber bei den Temperaturen von 100—230°, und haben daher die auf letztere bezüglichen Zahlenangaben des Vf.'s keine Bedeutung. Bei 230° beträgt die Menge des zerlegten HCl-Gases 93, bei 440° nur 66%; dazwischen scheint die Kurve sehr nahe linear zu verlaufen.

Dafs wirklich bei diesen Temperaturen nach der angegebenen Zeit ein stationärer Zustand eingetreten war, konnte Vf. sicher auf die Weise nachweisen, dafs er denselben Gleichgewichtszustand von der entgegengesetzten Seite aus erreichte, indem er in der gleichen Weise trockenen H und $Cu_2Cl_2$ aufeinander wirken liefs. Bei 200° findet keine Einw. statt; bei 230° ist nach hinreichend langer Zeit (18 Stunden) 5%, bei 440° 35% HCl gebildet, also ganz im Einklange mit den auf dem ersten Wege erhaltenen Zahlen. Vf. hat begonnen, in ähnlicher Weise den Gleichgewichtszustand zwischen HCl, H, Ag, AgCl zu untersuchen; HCl beginnt auf Ag bei 150°, H auf AgCl bei 215° zu wirken. (BPt. [NS.] 1. 279—82. Jan. [30/5.* 89.] Petersb. Ac. d. sc.) NERNST.

**Frank Wigglesworth Clarke**, *Die relativen Mengen der chemischen Elemente.* Da wir über die Zus. des Erdinnern nichts wissen, zieht Vf. nur die Zus. der Erdoberfläche bis zu einer Tiefe von zehn englischen Meilen unter dem Meeresspiegel, sowie die der Atmosphäre u. der Meere in Betracht. Es ergiebt sich denn als Masse dieser Erdkruste 1935 Millionen englische Kubikmeilen, wovon 302 Millionen Meereswasser sind. Das Gewicht der Atmosphäre entspricht dem von 1 268 000 Kubikmeilen Wasser. Daraus ergiebt sich als Gewicht der einzelnen Bestandteile in Prozenten ausgedrückt unter der Annahme, daſs D. der Erdrinde = 2,5 oder 2,7.

| | | |
|---|---|---|
| Atmosphäre . . . | 0,03 | bezw. 0,03 % |
| Ocean . . . . . | 7,08 | „ 6,58 |
| Feste Kruste . . . | 92,89 | „ 93,39. |

Für die Zus. des Oceans folgt Vf. den Angaben von DITTMAR, die auf der Challenger Expedition gewonnen wurden. Danach ist der gröſste Salzgehalt 3,737 %; dieser wird der Berechnung zu Grunde gelegt, zum Ausgleich für die Vernachlässigung der in der festen Erde eingeschlossenen salzigen Bestandteile. Die Salze des Oceans bestehen aus:

| $NaCl$ | $MgCl_2$ | $MgSO_4$ | $CaSO_4$ | $K_2SO_4$ | $MgBr_2$ | $CaCO_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 77,76 | 10,88 | 4,74 | 3,60 | 2,46 | 0,22 | 0,34 |

und die Zus. des Oceans ist also:

| O | H | Cl | Na | Mg | Ca | K | S | Br | C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 85,79 | 10,67 | 2,07 | 1,14 | 0,14 | 0,05 | 0,04 | 0,09 | 0,008 | 0,002 |

Für die Zus. der Erdrinde hat Vf. die Mittel aus mehreren Reihen von Unterss. vulkanischer und krystallinischer Gesteine berechnet; die der Sedimentärgesteine ist vernachlässigt worden, weil sie sich von den Urgesteinen nur in einer Zunahme an $CO_2$ u. einem Verlust an salzigen Bestandteilen unterscheiden, für die eine Korrektur leicht möglich ist. Es ist die mittlere Zus., berechnet A aus 82 Analysen von Urgesteinen der westlichen Territorien der Vereinigten Staaten, B aus 64 Analysen der Gesteine des Yellowstoneparks, C aus 54 Analysen der vulkanischen Gesteine von Nordkalifornien, D aus 39 Analysen von Eruptivgesteinen aus dem Westen der Vereinigten Staaten, E aus 80 Analysen von krystallinischen Urgesteinen aus allen Teilen der Vereinigten Staaten, F aus 75 Analysen europäischer, vulkanischer und krystallinischer Gesteine, wie sie in den fünf letzten Bänden des neuen Jahrbuches berichtet sind, G aus 486 Analysen verschiedener Eruptivgesteine, die von 1879—1883 angefertigt und in ROTH's „Beiträge zur Petrographie der plutonischen Gesteine" gesammelt sind, H das Mittel aus den 880 Analysen:

| | Si | Al | Fe | Ca | Mg | K | Na | H | O | Summa |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A | 28,88 | 8,31 | 4,11 | 3,22 | 1,44 | 2,94 | 2,43 | 0,19 | 46,96 | 98,48 |
| B | 28,88 | 8,32 | 4,09 | 3,27 | 1,85 | 2,24 | 2,74 | 0,18 | 47,28 | 98,85 |
| C | 28,23 | 8,51 | 3,96 | 4,39 | 2,58 | 1,49 | 2,46 | 0,12 | 46,85 | 98,59 |
| D | 28,31 | 8,18 | 3,68 | 3,37 | 2,01 | 3,29 | 2,63 | 0,11 | 46,09 | 97,67 |
| E | 28,23 | 7,57 | 5,71 | 2,51 | 3,09 | 2,09 | 1,85 | 0,28 | 47,28 | 98,52 |
| F | 27,91 | 7,75 | 5,77 | 3,71 | 2,07 | 2,54 | 2,21 | 0,23 | 46,94 | 99,13 |
| G | 26,50 | 7,89 | 6,09 | 4,13 | 3,13 | 2,41 | 2,56 | 0,24 | 46,26 | 99,21 |
| H | 27,34 | 7,96 | 5,47 | 3,78 | 2,69 | 2,41 | 2,37 | 0,22 | 46,65 | 98,89 |

In 211 Analysen, die von der U. S. Geological Survey ausgeführt worden sind, ist auch auf die selteneren Gesteinsbestandteile Rücksicht genommen worden, u. als Mittel daraus ergiebt sich für:

| $TiO_2$ | $P_2O_5$ | MnO | $CO_2$ | S | $Cr_2O_3$ | BaO | SrO | Cl | $Si_2O$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,55 | 0,22 | 0,10 | 0,37 | 0,034 | 0,021 | 0,033 | 0,009 | 0,012 | 0,011 |

Wo die Titansäure nicht berücksichtigt worden ist, erscheint um ihre Menge die der $SiO_2$ und der $Al_2O_3$ vergröſsert; für $Cr_2O_3$, MnO u. $P_2O_5$ wird, wo sie nicht bestimmt sind, die Menge der $Al_2O_3$ zu groſs angenommen sein. Die Zahl für $CO_2$

ist zweifellos gröſser als der mittleren Zus. entspricht, weil nur oberflächliche, also zum Teil verwitterte Schichten analysiert worden sind; die Zahl wird aber nicht abgeändert, um auch die in Kohle, Schiefer und Petroleum enthaltene Menge C in Rechnung zu bringen; vermehrt muſs sie noch um die im Calciumcarbonat enthaltene Menge $CO_2$ werden. Nach den Berechnungen von READE besteht etwa 1% der zehn englischen Meilen dicken Erdrinde aus Calciumcarbonat; dafür kommen also noch 0,44 % $CO_2$ zu obiger Zahl hinzu, so daſs der Gesamtgehalt 0,81 % ist. Unter Berücksichtigung dieser u. anderer Korrekturen ergiebt sich als Zus.:

| | O | Si | Al | Fe | Ca | Mg | Na | K | H | Ti | C | Cl | Br | P | Mn | S | Ba | N | Cr |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| d. festen Rinde | 47,29 | 27,21 | 7,81 | 5,46 | 3,77 | 2,68 | 2,86 | 2,40 | 0,21 | 0,33 | 0,22 | 0,01 | — | 0,10 | 0,08 | 0,08 | 0,08 | — | 0,01 |
| des Meeres | 85,79 | — | — | — | 0,05 | 0,14 | 1,14 | 0,04 | 10,67 | — | 0,002 | 2,07 | 0,008 | — | — | 0,009 | — | — | — |
| Mittel einschl. der Luft | 49,98 | 25,80 | 7,26 | 5,08 | 3,51 | 2,50 | 2,28 | 2,23 | 0,94 | 0,30 | 0,21 | | 6,15 | 0,09 | 0,07 | 0,04 | 0,08 | 0,02 | 0,01 |

Die Zahl für Schwefel hält Vf., namentlich in Anbetracht der weiten Verbreitung des Pyrits u. der Schwierigkeit, den Sulfidschwefel zu bestimmen, für zu gering u. glaubt, daſs dieselbe zwischen 0,05 u. 0,10 liegen muſs.

Betreffs der Erklärung der Thatsache, daſs neun Elemente 98% des uns zugänglichen Teils der Materie ausmachen, diskutiert Vf. die Möglichkeit, daſs das Erdinnere vorwiegend aus den Elementen von höherem D. bestehe, oder daſs die Evolutionstheorie von CROOKES über diesen Punkt einmal Aufschluſs geben kann, ohne indes zu einem abschlieſsenden Ergebnis zu gelangen. (Vortrag, gehalten vor der Philos. Soc., Washington. [26/10.* 89.]; ChN. **61**. 31—34.) BODLÄNDER.

**Otto von der Pfordten**, *Zur Nomenklatur der anorganischen Verbindungen*. Bis jetzt werden drei verschiedene Prinzipe neben einander angewandt, wonach man 1. Chlorid und Chlorür, Oxyd und Oxydul etc., 2. o- und i-Verbb., z. B. Ferro- und Ferriverbb. unterscheidet oder 3. die griechischen Zahlwörter, z. B. Pentachlorid etc. zu Hilfe nimmt. Vf. erörtert die Unzweckmäſsigkeit dieser Prinzipienmischung an verschiedenen Beispielen. Oxyd ist z. B. beim Kupfer CuO, beim Silber $Ag_2O$, beim Eisen $Fe_2O_3$ etc. Um diesen Übelständen abzuhelfen, müſste man eine der drei Bezeichnungsweisen konsequent durchführen, was sich bloſs die dritte erlaubt, wozu Vf. folgenden Vorschlag macht: Man unterscheidet die Verbb. durch griechische Zahlwörter, bezeichnet damit jedoch nicht die Anzahl der vorhandenen Halogen-, resp. O-Atome, sondern die Verbindungsstufe selbst, resp. die Anzahl der in ihr erfüllten Valenzen des Hauptelements. Aus diesem Nomenklaturprinzipe ergeben sich folgende Regeln für die Praxis: a. *Verbindungen zweier Elemente*. 1. *Mit einwertigen Elementen*: Silbermonochlorid, Phosphorpentachlorid etc., wie vielfach schon im Gebrauche. 2. *Mit zweiwertigen Elementen*. Man bezeichnet diejenige Anzahl der zweiwertigen Atome mit dem griechischen Zahlworte, welche mit zwei Atomen eines Hauptelementes verbunden sind. Es ist ein Körper der Formel $X_2O$ ein Monoxyd, XO ein Dioxyd (man hat sich wie in den meisten folgenden Beispielen die Formel verdoppelt zu denken: $X_2O_2$), $X_2O_3$ ein Trioxyd, $XO_2$ ein Tetroxyd, $X_2O_5$ Pentoxyd, $XO_3$ Hexaoxyd, $X_2O_7$ Heptoxyd u. s. f. Ähnlich ist die Bezeichnungsweise bei Verbb. mit dreiwertigen Elementen. b. *Verbindungen mehrerer Elemente miteinander*. Bei den O-Salzen behält man das dem Oxyd zukommende Zahlwort bei. Wir erhalten demnach auch Mono-, Di- und Trisalze (z. B. die Salze der Alkalien, der alkal. Erden und der Sesquioxyde). Vf. erörtert die Vorteile dieser Bezeichnungsweise, indem er hervorhebt, daſs in dem Namen gleich die Valenz des Hauptelementes angedeutet ist (ein Dioxyd kann z. B. nur das Oxyd eines divalenten Elementes sein), und daſs sich auch die Umsetzungen, wenn man sie in Worten aussprechen will, wesentlich übersichtlicher als bisher gestalten. Bei komplizierten Oxyden kann man nicht einfach nach der Regel verfahren, wenn die mit zwei Atomen des Hauptelementes ver-

bundene Anzahl O-Atome ein Bruchteil ist, z. B. im $Fe_3O_4$. Hier wären Namen wie Eisentrioxydmonoxyd, abgekürzt Eisentrimonoxyd, vorzuschlagen, ebenso für $Pb_3O_4$ Bleidimonoxyd. Verbb., in denen das Hauptelement mit zweierlei Atomen verbunden sind, tragen das Zahlwort ihrer Verbindungsstufe, z. B. $MoO_2Cl_2$ Molybdänhexaoxychlorid, entsprechend $MoO_3$ Molybdänhexaoxyd. Bei komplizierten Salzen mufs man natürlich stets die Namen der komplizierten Säure beibehalten. Vf. schlägt aber vor, bei solchen Säuren, welche durch Austritt von W. aus mehreren Molekülen der Orthosäure entstanden sind, die Anzahl dieser Moleküle mit einen griechischen Buchstaben zu bezeichnen. Die Orthosäure, z. B. $H_2SO_4$, wäre also die $\alpha$-Säure, $H_2S_2O_7$ eine $\beta$-Schwefelsäure, $H_2B_4O_7$ eine $\delta$-Borsäure etc. (B. **22**. 3352—60. 13/1. [Dez. 89.] Berlin.) SACHSSE.

## Organische Chemie.

**Iw. Kondakow**, *Über die Einwirkung gasförmiger Chlorwasserstoffsäure auf Dimethylallen.* (Vorl. Mittl.) Aus Trimethyläthylenmonobromid dargestelltes Dimethylallen (F. 46—48°) wurde bei 0° mit HCl behandelt. Die Rk. geht etwas träge, nach 5—6 maliger Behandlung geht es jedoch fast ganz in $C_5H_9Cl$ über. Letzteres zersetzt sich mit W. in Berührung sehr rasch (nach 24 h.) u. liefert eine ungesättigte alkoh. Verb. von an *tertiären Amylalkohol* erinnerndem Geruche, F. 97—100°. Mit Brom reagiert dieselbe sehr heftig und liefert $C_5H_{10}OBr_2$. Derselbe A. entsteht auch beim Behandeln des Monochlorides mit feuchtem Silberoxyd. Nach zweistündigem Erhitzen von Dimethylallen mit rauchender Salzsäure in zugeschm. Röhren auf 80—90° wurde unter den Reaktionsprodd. ein gegen 100° sd. Körper isoliert, der sich mit $KHSO_3$ verbindet, ferner $C_5H_9Cl$ und $C_5H_{10}Cl_2$. Beim Erhitzen der beiden letzteren mit wenig Pottaschelsg. entstand ein ungesättigter A. und ein gesättigter Glykol, F. 190°, von angenehm kühlendem Geschmack. Es scheint somit Dimethylallen mit gasfreiem HCl vornehmlich $CH_2{=}CH.CCl(CH_3)_2$ zu liefern, das mit W. BOUCHARD-GADZACKY's Isoprenalkohol u. mit rauchender Salzsäure $(CH_3)_2CClCH_2CH_2Cl$(?) giebt, das sich in Glykol (?) verwandelt, überdies ein Gemenge ungesättigter Chlorüre. Behufs Vergleichung des vom Vf. erhaltenen A. mit Isoprenalkohol war die Beischaffung des letzteren erforderlich. Vf. versuchte daher, Isopren ($CH_2{=}C[CH_3]CH{=}CH_2$) aus dem Monochlorid durch Entziehen von HCl darzustellen. Doch entstand beim Erhitzen des Chlorids mit alkoh. Lauge im zugeschm. Rohre auf 150°, 160°, 170° vornehmlich der Ä. und nur wenig Isopren. Die Ausbeute betrug 10 g aus 150 g $C_5H_9Cl$. Isopren verbindet sich bei 0° langsam mit HCl und liefert $C_5H_9Cl$, dem etwas $C_5H_{10}Cl_2$ beigemischt ist. Mit W. entsteht daraus ein alkoh. Körper, der im Geruche mit dem aus Dimethylallen übereinstimmt. (Ž. **21**. I. 36—37. Warschau. Lab. f. med. Chem.) JANEČEK.

**A. E. Faworsky**, *Über Le Bel's Pseudobutylen.* Die in Gemeinschaft mit K. I. DEBU durchgeführte Unters. ergab, dafs der genannte KW-stoff ein Gemenge von Pseudobutylen und normalem Butylen ist. (Ž. **21**. I. 505. 2/11.* 89.) JANEČEK.

**E. Guinochet**, *Über die Carballylate.* Die mit der Carballylsäure isomere Säure, welche Vf. erhalten hat (**90**. I. 156) liefs die Unters. der Carballylate wünschenswert erscheinen, um sie mit den Salzen der neuen isomeren Säure vergleichen zu können. Die angewandte Carballylsäure war durch Hydrogenation der Aconitsäure dargestellt und schm. bei 158°. Die Carballylate ähneln den aconitsauren Salzen aufserordentlich, unterscheiden sich aber von diesen dadurch, dafs die carballylsauren Salze mit 3 At. Metall gegen Lackmus und Phenolphtaleïn neutral sind, während die entsprechenden aconitsauren Salze alkal. reagieren. *Monokaliumcarballylat*, $C_{12}H_7KO_{12} + 4HO$, farblose Prismen, die im luftleeren Raume bei gewöhnlicher Temperatur ihr W. verlieren. *Sesquikaliumsalz*, $C_{12}H_7KO_{12} + C_{12}H_6K_2O_{12} + HO$, krystallinisches

Pulver, das bei 100° sein W. verliert. *Trikaliumsalz*, $C_{12}H_5K_3O_{12}$ + 2HO, warzenförmige M., sehr zerfließlich, erst bei 215° das W. verlierend. *Mononatriumsalz*, $C_{12}H_7NaO_{12}$ + 2HO, Prismen, verliert sein W. bei 100°. *Dinatriumsalz*, $C_{12}H_6Na_2O_{12}$ + 2HO, krystallinische M., bei 110° wasserfrei. *Trinatriumsalz*, $C_{12}H_5Na_3O_{12}$ + HO, prismatische Nadeln, ll. *Sesquiammoniumsalz*, $C_{12}H_7(NH_4)O_{12}$ + $C_{12}H_6(NH_4)_2O_{12}$, hexagonale Täfelchen, perlmutterglänzend. *Triammoniumsalz*, $C_{12}H_5(NH_4)_3O_{12}$ + 2HO, krystallinische aus feinen, sehr zerfließlichen Nadeln bestehende M. *Trilithiumsalz*, $C_{12}H_5Li_3O_{12}$ + 4HO, prismatische, ll. Nadeln, verliert bei 100° ein Mol., bei 130° das zweite Mol. W. und die beiden letzten bei 185°. *Dicalciumsalz*, $C_{12}H_6Ca_2O_{12}$ + 2HO, feine Nadeln, die sich bei 125° verändern. *Tricalciumsalz*, $C_{12}H_5Ca_3O_{12}$ + 3HO, weißes, amorphes Pulver, welches 1 Mol. W. bei 100°, die beiden anderen bei 150° verliert. *Tribariumsalz*, $C_{12}H_5Ba_3O_{12}$ + 7HO, amorph. *Trimagnesiumsalz*, $C_{12}H_5Mg_3O_{12}$ + 3HO, weißes, krystallinisches Pulver. *Aluminiumsalz*, $C_{12}H_5O_9(Al_2O_3)_2$ + 2HO, weißes, leichtes, sehr hygroskopisches Pulver. *Chromsalz*, $C_{12}H_5O_9(Cr_2O_3)_2$ + 2HO, amorphes, grünblaues, sehr hygroskopisches Pulver.

*Nickelsalz*, $C_{12}H_5Ni_3O_{12}$ + 5HO, verliert 1 Mol. W. bei 100°, die folgenden drei bei 200°, das letzte bei 225°. Seine Lsg. trübt sich von 60° an, reichlich bei 100°. Das erhaltene Pulver hat die Formel $C_{12}H_5Ni_3O_{12}$ + 3HO. *Kobaltsalz*, weinrotes Pulver, das beim Entwässern violett wird, das violette Salz ist $C_{12}H_5Co_3O_{12}$ + 4HO. Die Lsg. des ersten Salzes giebt in der Wärme einen Nd., welcher nach dem Trocknen bei 100° blauviolett aussieht und die Zus. $C_{12}H_5Co_3O_{12}$ + HO hat. *Zinksalz*, prismatische Krystalle, $C_{12}H_5Zn_3O_{12}$. Die Lsg. trübt sich beim Erwärmen und setzt ein krystallinisches Pulver, $C_{12}H_5Zn_3O_{12}$ + ½HO ab. Bei Zusatz von A. zu der ursprünglichen Lsg. erhält man ein krystallinisches Pulver $C_{12}H_5Zn_3O_{12}$ + HO, welches sein W. bei 190° verliert. *Kupfersalz*, $C_{12}H_5Cu_3O_{12}$ + 2HO, flockiger, schön blauer Nd., nach dem Trocknen amorphes, feines, blaues Pulver. *Bleisalz*, $C_{12}H_5Pb_3O_{12}$, weißes, dichtes Pulver. *Silbersalz*, $C_{12}H_5Ag_3O_{12}$, weißer Nd., der sich am Lichte gut hält. (Cr. **110**. 47—49. [6/1.*].) SACHSSE.

**Nicolaus Zelinsky**, *Über Methylenmalonsäureäthyläther und sein dimeres Polymer* Bei der Einw. von Methylenjodid auf Natriummalonsäureäthyläther in Anwesenheit von Natriumalkoholat entsteht der Methylenmalonsäureester, $CH_2{=}C{=}(COOC_2H_5)_2$ = $C_9H_{12}O_4$, als schwere, ölartige Fl., die mit Wasserdämpfen nicht übergeht. Bei der Destillation im trockenen Zustande unter vermindertem Drucke erhält man Destillate, welche sehr bald in der Vorlage zu festen Körpern erstarren, nur die am höchsten sd. Fraktionen bleiben flüssig. Alle diese Fraktionen haben die Zus. $C_9H_{12}O_4$. Was den festen amorphen Körper anlangt, so ist die Annahme am natürlichsten, er sei ein dimerer Methylenmalonsäureester. Gegen eine höhere Polymerisierung spricht schon sein verhältnismäßig niedriger F. und andere Eigenschaften. Die Bestimmung des Molekulargewichts nach der RAOULT'schen Methode ergab dieser Anschauung entsprechend auch Übereinstimmung mit der Formel $[CH_2:C:(COOC_2H_5)_2]_2$. Obwohl es sich also als möglich erweist, den Methylenmalonsäureester in monomerem Zustande zu erhalten, so gelingt dies doch nicht auf längere Zeit wegen des ungewöhnlichen Strebens dieser Substanz zum Verdichten. Höchstens unter W. aufbewahrt scheint der Äther sich einige Zeit monomer zu erhalten. Daß derselbe vor seiner Umwandlung in den starren Zustand eine ungesättigte Verb. ist, wird durch seine Fähigkeit, unter starker Wärmeentwickelung rasch Br zu absorbieren, bewiesen. Das hierbei entstehende Prod. ist etwas gelblich gefärbt und hat einen charakteristischen, scharfen Geruch. Es scheint leicht die Elemente von HBr abzuscheiden und eine ungesättigte Säure zu bilden, die der Bromfumar- und Brommaleïnsäure isomer wäre. Vor allem war es dem Vf. wichtig, zu untersuchen, welche Säure beim Verseifen des festen Methylenmalonsäureesters erhalten wurde. Indes konnte die Unters. in dieser Beziehung noch nicht zu Ende geführt werden. Vf. hält die Ent-

stehung der Paradipimalsäure von Tanatar (Berichte d. neuruss. Gesell. d. Naturforsch. I. 13) oder der Hydromethylenmalonsäure oder einer neuen mit der Fumar- und Maleïnsäure isomeren Säure für möglich. Weitere Unters. sollen dies entscheiden und Mitteilungen über die Verseifungsprodd. des Destillats, das nicht erstarrt, bringen. (B. **22**. 3294—3302. 31/1. [November. 89.] Odessa, org. Abteil. des chem. Inst. d. Univ.) SACHSSE.

**Griner**, *Hydrogenierung des Akroleïns.* Vf. hat einen nicht gesättigten Glykol, $C_6H_{10}O_2$, erhalten, welcher von der von LINNEMANN als Akropinakon bezeichneten Verb. verschieden ist. Der Glykol sd. bei 103—105° unter 15 mm und bei 197—198° unter gewöhnlichem Drucke, er ist l. in W., und die Lsg. färbt sich nicht an der Luft. Durch Einw. von Essigsäureanhydrid entsteht ein Acetylderivat, welches bei 20 mm zwischen 115—118° übergeht. Mit Br entsteht $C_6H_{10}O_2Br_4$, welches bei 170° schmilzt. Das Diacetin nimmt ebenfalls 4 Atome Br auf, das resultierende Prod. schm. bei 200°. Einw. von unterchloriger Säure führt zu dem 4-atomigen, chlorierten u. gesättigten Alkohol $C_6H_{12}O_4Cl_2$, welcher krystallisiert u. unter Zers. bei 204—206° schmilzt. Derselbe ist isomer mit den Dichlorhydrinen des Mannits und Dulcits, welche von BOUCHARDAT dargestellt worden sind. (BPar. [3.] **2**. 786. 20/12. [22/11.*] 89.) SACHSSE.

**A. Béhal** und **V. Auger**, *Über eine neue Klasse von Diketonen.* Vff. haben in verschiedenen Mitteilungen gezeigt, dafs die Chloride von Malonyl, Methylmalonyl und Äthylmalonyl auf aromatische KW-stoffe, reagieren und damit $\beta$-Diketone, R—CO—CHX—CO—R, geben. Vff. haben diese Unters. fortgeführt und die besten Resultate mit m-Xylol und Äthylmalonylchlorid erhalten. Man mischt beide Substanzen, setzt etwas Aluminiumchlorid hinzu und erwärmt erst, wenn die Rk. sich verlangsamt. Man bringt dann die Fl. in abgekühltes, mit HCl angesäuertes W., giefst die wss. Lsg. ab und schüttelt den Rest mit einer Natronlsg. Letzteres wird fortgesetzt, solange sich bei erneutem Schütteln die alkal. Fl. noch blutrot färbt. Dieselbe wird endlich mit HCl neutralisiert und mit Ä. ausgeschüttelt. Beim Verdunsten desselben bleibt das Diketon zurück und wird aus A. umkrystallisiert. Die Substanz hat die Zus. $C_{12}H_{14}O_2$ und bildet bei 63° schm. Nadeln. Alle diese Verbb., welche mit Äthylmalonyl- und Methylmalonylchlorid entstehen, haben die gemeinsame Eigenschaft, mit Ammoniak, Alkalien und Alkalicarbonaten intensiv rote Färbungen zu geben. Diese Färbung wird bedingt durch das Atom H in der CHX-Gruppe, wie leicht zu zeigen ist, denn, wenn man dasselbe durch eine Äthylgruppe ersetzt, so färbt sich die Verb. nicht mehr mit Alkalien.

Das ursprüngliche Diketon giebt mit Hydroxylamin ein in Nadeln krystallisierendes Dioxim, welches sich bei 200° schwärzt und bei 235° schm. Erhitzt man das Diketon mit Barytwasser auf 195—200°, so entsteht durch Hydratation eine einbasische Säure:

$$CH_3.C_6H_3{<}\begin{matrix}CH_2COOH\\CO—C_3H_7\end{matrix} \quad \text{oder} \quad CH_3.C_6H_3{<}\begin{matrix}CH_2—CO—C_3H_7\\COOH\end{matrix},$$

die *Methylbutyrylphenylessigsäure*, dieselbe ist in Ä. und Essigsäure ll., besitzt in der Wärme einen Selleriegeruch, ist in W. wl. und krystallisiert schwierig, F. 74°. Die Oxydation dieser Säure oder des ursprünglichen Diketons giebt Propionsäure und eine zweibasische Säure, $COOH—CH_2.C_6H_3—CH_2COOH$, die *Methylcarboxylphenylessigsäure*. Dieselbe schm. bei 178°, verliert dann sogleich $CO_2$ und giebt eine *Dimethylbenzoësäure* oder *Methylphenylessigsäure*, welche bei 113—114° schm. (Cr. **109**. 970—72. [23/12.* 89.].) SACHSSE.

**A. Partheil**, *Über Allyltrimethylammoniumverbindungen.* Durch synthetischen Abbau gelangte J. BODE (**89**. I. 713), ausgehend vom Dibromäthyltrimethylammoniumbromid (Neurindibromid) zu dem Acetenyltrimethylammoniumhydroxyd, $(CH_3)_3N(OH)C:CH$. Das Vorhandensein der dreifachen Bindung hat derselbe inzwischen dadurch

bewiesen, daſs es ihm gelang, 4 Atome Br an das Bromid dieser Base zu addieren. Im Anschluſs an diese Unterss. hat Vf. analoge Verbb. aus dem zuerst von Weiss (87. 1345) beschriebenen Allyltrimethylammoniumhydroxyd darzustellen versucht. Daſs sich die doppelte Bindung des Allyltrimethylammoniumbromids durch Br lösen läſst, hat bereits Weiss gezeigt. Das entstandene *Dibromid*, $(CH_3)_3N.BrC_3H_5Br_2$, schm. bei 173°, läſst man auf dasselbe ein Mol. alkoh. Kalilauge einwirken, so wird ein *Monobromallyltrimethylammoniumbromid*, $(CH_3)_3NBr.CH_2.CH:CHBr$, gebildet, welches bei 165° schm. und mit Platin- und Goldchlorid krystallinische Doppelsalze giebt. Überschüssiges Br liefert ein rotbraunes Perbromid, welches bei längerem Kochen mit absolutem A. in das bei 156° schm. *Monobromallyldibromidtrimethylammoniumbromid*, $(CH_3)_3.NBr.CH_2.CHBr.CHBr_2$, übergeht. Letzteres spaltet bei weiterer Einw. von alkoh. Kali wieder HBr ab und geht zunächst in das *Trimethyltrimethinammoniumbromid*, $(CH_3)_3N.Br.CH<\overset{CH}{\underset{CH}{\|}}$, dann in die freie Base, $(CH_3)_3N.OH.CH<\overset{CH}{\underset{CH}{\|}}$, über. Das Bromid liefert mit überschüssigem Br dunkelgelbbraune Tafeln eines Perbromids. Beim Kochen mit A. wird das bei 187° schm. Dibromid, $(CH_3)_3N.OH.CH=(CHBr)_2$, erhalten, welches ein krystallisierendes Platin- und Goldsalz liefert. Hätte die Gruppe $C_3H_5$ des Trimethyltrimethinammoniumhydroxyds nicht die Konstitution $-CH<\overset{CH}{\underset{CH}{\|}}$, sondern $-CH_2.C:CH$ oder $-CH:C:CH_2$, so wäre nicht einzusehen, weshalb nur zwei u. nicht 4 Atome Br addiert werden, besonders da die entsprechende Acetenylverb. mit Leichtigkeit 4 Atome Br aufnimmt.

Durch Behandlung mit Silbernitrat hoffte Vf. an Stelle der beiden Br-Atome des Dibromids Hydroxyle einführen zu können. Es entstand indes nur ein Nitrat von der Formel $(CH_3)_3N.NO_3.C_3H_5Br_2$. Läſst man feuchtes $Ag_2O$ auf das Trimethylallyldibromidammoniumbromid einwirken, so wird bei Anwendung gleicher Moleküle dasselbe Monobromallyltrimethylammoniumbromid gebildet, wie bei der Einw. von alkoh. Kalilauge. Wendet man Überschuſs von $Ag_2O$ an, so wird selbst bei Siedehitze aus der Monobromallylgruppe kein HBr abgespalten, sondern nur das am N stehende Br durch Hydroxyl ersetzt.

Die doppelte Bindung des Allyltrimethylammoniumhydroxyds läſst sich ferner durch HJ, HBr, HCl und unterchlorige Säure lösen. HJ wirkt schon bei 100° auf das Jodid ein. Das entstandene *γ-Monojodpropyltrimethylammoniumjodid* $(CH_3)_3N.J.C_3H_6J$ schm. bei 151° und bildet Platin- und Golddoppelsalze. Durch Behandlung mit feuchtem $Ag_2O$ wird in der Siedehitze HJ in der Seitenkette abgespalten und die Allylbase regeneriert. Dasselbe bewirkt alkoh. Kalilauge. Anhaltendes Kochen mit Silbernitrat führt an Stelle des Jodatoms der Seitenkette Hydroxyl ein. Das so erzeugte *γ-Homocholin* liefert Platin- und Golddoppelsalze. Dieses γ-Homocholingoldchlorid ist identisch mit dem Goldsalze des von Weiss dargestellten Homocholins. Da Weiss das Homocholin erhielt, indem er Trimethylenbromid mit Trimethylamin addierte und in das entstandene $(CH_3)_3N.Br.C_3H_6Br$ für das an den N gebundene Br Hydroxyl einführte, so muſs diesem Homocholin die Formel $(CH_3)_3N.OH.CH_2.CH_2.CH_2.OH$ zukommen, mithin auch das Jodatom der Seitenkette im Monojodpropyltrimethylammoniumjodid sich in der γ-Stellung befinden.

Bromwasserstoff u. HCl verbinden sich mit dem Allyltrimethylammoniumbromid, bez. -chlorid erst beim Erhitzen auf 160—170°. Aus den Prodd. wurde wiederum dasselbe γ-Homocholin erhalten, und es ist somit bei der Anlagerung das Br, bez. Cl ebenfalls in die γ-Stellung getreten. Mit unterchloriger Säure vereinigt sich das Allyltrimethylammoniumchlorid mit groſser Leichtigkeit zu zwei isomeren Verbb., die sich durch ihre Platin- und Goldsalze unterscheiden lassen. Durch Nitrosylchlorid konnte die doppelte Bindung des Allyltrimethylammoniumhydroxyds nicht gelöst werden. Ebenso gelang es nicht, Nitromethan mit Trimethylamin zu addieren.

Durch Einw. von Chlorameisensäureäther auf Trimethylamin entstand nur salzsaures Trimethylamin.

Aus dem käuflichen Trimethylaminchlorhydrat kann man leicht die reine Base isolieren, indem man die durch Kali ausgetriebene rohe Base in absolutem A. auffängt. Leitet man in diese Lsg. Methylbromid unter Abkühlung ein, so scheidet sich fast reines Tetramethylammoniumbromid aus. Aus diesem wird durch $Ag_2O$ die Ammoniumbase dargestellt, und diese liefert bei der trockenen Destillation reines Trimethylamin. (B. **22**. 3317—24. 13/1. [Dezbr. 89.] Marburg, pharm. chem. Inst. d. Univ.) SACHSSE.

**Maquenne**, *β-Inosit*. In einer letzten Mitteilung (**90**. I. 112) hat Vf. gezeigt, daſs der Pinit sich mit HJ in Jodmethyl und einen neuen Zucker, den β-Inosit, spaltet. Behandelt man den letzteren mit gesättigter Jodwasserstoffsäure bei 160 bis 170°, so bildet sich neben einer teerartigen Substanz eine solche von Phenolgeruch, welche in der sauren Lsg. gelöst bleibt. Um dieselbe näher zu untersuchen, wurde sie durch Einw. von J und Kali in ein unl. Jodderivat umgewandelt, welches gelbe, in A. und Chlf. l. Krystallnadeln bildet, die bei 159° schm. Durch Salpetersäure wandelt sich diese Substanz in Pikrinsäure um.

Die Unters. der ätherartigen Verbb. des β-Inosits zeigt, daſs derselbe ein sechsatomiger Alkohol ist, übrigens ist der β-Inosit ohne Einw. auf FEHLING'sche Fl. u. auf Phenylhydrazin. *Hexacetyl-β-Inosit*, $C_6H_6(C_2H_3O_2)_6$, entsteht durch Erhitzen von β-Inosit mit Essigsäureanhydrid und etwas geschmolzenem Chlorzink, mit darauf folgender Fällung durch W., die Substanz ist amorph, Einw. von HCl bei Gegenwart von Alkohol stellt den ursprünglichen β-Inosit wieder her. *Hexabenzoyl-β-Inosit*, $C_6H_6(C_7H_5O_2)_6$, bildet glänzende, weiſse, bei 253° schm. Krystallnadeln, unl. in den gewöhnlichen Mitteln, l. in warmem Amylalkohol.

Der β-Inosit ist stark rechts drehend. $[\alpha]_D = 65{,}0°$, das Rotationsvermögen ist also nahe dem des β-Pinits. Der β-Inosit besitzt alle chemischen Eigenschaften des Inosits aus Muskeln oder Blättern u. ist wie dieser ein Derivat des Hexamethylens $C_6H_{12}$. Er unterscheidet sich von diesem durch eine gröſsere Löslichkeit, höheren F., durch seine Krystallform und die seiner Äther, endlich dadurch, daſs er auf das polarisierte Licht wirkt. Letzterer Umstand deutet auf eine Dissymmetrie in der Konstitution des Moleküls, die vielleicht darin besteht, daſs das Molekül zwei Hydroxyle an dasselbe C-Atom gebunden enthält. Auch von dem neuerdings von TANRET (**90**. I. 157) erhaltenen Inosit unterscheidet sich der β-Inosit des Vf.'s namentlich durch sein Drehungsvermögen, und das gleiche gilt auch bezüglich der Matezodambose und Borneodambose von GIRARD (**73**. 774). (Cr. **109**. 968—70. [23/12.* 89.].) SACHSSE.

**Horace T. Brown** u. **G. Harris Morris**, *Über die Identität von Cerebrose und Galaktose*. Die Vff. haben aus Phrenosin, das sie von THUDICHUM erhalten haben, Cerebrose dargestellt u. deren Drehungs- und Reduktionsvermögen, sowie das Molekulargewicht nach RAOULT untersucht und übereinstimmend mit THIERFELDER (**89**. II. 1023) gefunden, daſs der Körper mit Galaktose übereinstimmt.

**Thudichum** bemerkt dazu, daſs das von ihm dargestellte Phrenosin, $C_{41}H_{75}NO_9$, aus dem mit Galaktose identischen Zucker, $C_6H_{12}O_6$, der *Neurostearinsäure*, $C_{18}H_{36}O_2$, F. 84°, und *Sphingosin*, einem Alkaloid der Formel $C_{17}H_{33}NO_2$ besteht. Auſserdem sind im Gehirn mehrere Glykoside oder Saccharide enthalten, das Phrenosin aber ist das am meisten charakteristische und der Menge nach überwiegende. Zu den mehr neutralen Körpern dieser Art gehört das *Kerasin*, $C_{42}H_{85}NO_9$, und zu den sauren, welche mit Baryt oder Bleioxyd unlösliche Verbb. bilden, Cerebrinsäure, Sphärocerebrinsäure und Acidocerebrin, Verbb. mit 54—59 Atomen C und 9—21 Atomen O. Von diesen hat die allein darauf untersuchte Cerebrinsäure ebenfalls den Zucker geliefert. Im menschlichen Gehirn sind sehr viele Verbb. dieser Gruppe enthalten, und eine davon hat 4% Schwefel. Einige menschliche Gehirne enthalten 4% Phrenosin,

Th. hat bei einigen Krankheiten des Nervensystems Cerebrose im Urin gefunden, und bei der Zuckerruhr; aus nervöser Quelle, rührt sicher ein Teil des Zuckers von der Zers. der Cerebrose her. Der krystallisierte Zucker aus Phrenosin war von fast ebensoviel unkrystallisierbarem Zucker begleitet. Wenn derselbe Dextrose oder ein neuer Zucker ist, so mufs die Formel des Phrenosins verdoppelt werden, und man mufs annehmen, dafs dasselbe ein Amylonidradikal enthält, wie nach des Th.'s Ansicht ein solches das chemische Skelett der Eiweifskörper bildet. (LChS. [19/12. 89]; ChN. **61**. 23. 10/1.) Bodländer.

**C. O. Sullivan**, *Arabinon, das „Saccharon" der Arabinose.* Vf. hat 1889 unter dem Namen *α-Arabinose* eine bei Inversion der Arabinsäure erhaltene Substanz von $[\alpha]_D = 140°$ beschrieben. Diese ist jetzt eingehender untersucht worden. Ihre Darst. aus *Geddinsäure* (einer Säure aus dem Geddagummi) wird beschrieben. Sie konnte bis jetzt noch nicht krystallisiert erhalten werden; über $H_2SO_4$ getrocknet, ist es eine glasige M., die sich zu einem hygroskopischen, weifsen Pulver zerkleinern läfst. $[\alpha]_D = 198{,}8°$, das Reduktionsvermögen von 100 Teilen ist gleich dem von 58,8 Teilen Dextrose. Bei der Inversion entsteht aus dem Körper Arabinose, und seine Beziehung zu diesem Kohlehydrat ist dieselbe wie die des Rohrzuckers („Saccharon") zur Glykose. Vf. nennt es deshalb Arabinon. Die Zus. führt zu der Formel $C_{10}H_{18}O_9$, die Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult zu der Zahl 239,2, während Formel $C_{10}H_{18}O_9$ das Molekulargewicht 282 entspricht. Vf. hält trotzdem letztere Formel für richtig, weil die Raoult'sche Methode bei Saccharinen immer zu niedrige Zahlen gebe, und weil das Präparat vielleicht nicht ganz aschefrei war. Jedenfalls gehöre der Körper zur Saccharon- und nicht zur Dextringruppe. Es entstehen bei der Inversion aus 100 Teilen Arabinon 104,9 Teile Arabinose, während die Gleichung $C_{10}H_{18}O_9 + H_2O = 2C_5H_{10}O_5$ 106,3 Teile erfordern würde. (LChS. [19/12*. 89]; ChN. **61**. 23.) Bodländer.

**Tissier**, *Einwirkung von Isobutylchlorid auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.* Man erhält aufser dem tertiären Butylbenzol zwei krystallisierte Körper, von welchem der eine bei 76° schm. und bei 122—125° sd., entsprechend dem *Dibutylbenzol*, $C_6H_4(C_4H_7)_2$. Der andere ist Tributylbenzol, $C_6H_3(C_4H_7)_3$, schm. bei 128° und sd. bei 285°. Beide sind in k. A. wl., ll. in sd. A. und in Bzl. (BPar. [3.] **2**. 785. 20/12. [22/11*.] 89.) Sachsse.

**Friedel**, *Bemerkungen zu dem Obigen.* Vf. bemerkt, dafs man in dem von Tissier mitgeteilten Falle nicht das dem angewandten Chlorid entsprechende Butylderivat erhält. Diese Thatsache ist schon mehrfach beobachtet, namentlich mit dem normalen Propylchlorid, welches Isopropylbenzol liefert. (BPar. [3.] **2**. 786. 20/12. [22/11*.] Sachsse.

**G. Wyrouboff**, *Die Krystallform des Salols (Phenylsalicylat).* Von dem Körper, welcher neuerdings als antiseptisches Mittel in den Pariser Spitälern Verwendung findet, und von welchem bislang als Krystallformen nur dünne Blättchen bekannt waren, wurden mehrere Zentimeter grofse Krystalle durch Verdunstung einer Lsg. des Körpers in einer alkohol. Lsg. von Campher erhalten. Sie erwiesen sich mit den kleinen Blättchen vollkommen identisch und ergaben das rhombische Axenverhältnis $a : b : c = 0{,}9684 : 1 : 0{,}6971$. (BMfr. **12**. 443—45. 14/11. [11/7.*] 89.) Nies.

**Wilhelm Wislicenus** und **Karl Spiro**, *Über die Einwirkung von Anilin auf Oxalessigester und Methyloxalessigester.* Nach den bekannten Rkk. von Knorr und von Conrad und Limpach (**87**. 665) lassen sich aus Acetessigester und Anilin leicht Derivate des *α-*, resp. *γ*-Oxychinolins gewinnen. Dieselben Synthesen lassen sich auch bei anderen *β*-Ketonsäureestern durchführen, dagegen liefert nach den Vff. der Oxalessigester mit Anilin ein Prod., welches der Chinolinreihe nicht angehört. Der Oxalessigester nimmt in der Kälte nicht mehr als 1 Mol. Anilin auf. Die Rk. verläuft analog der Bildung des *β*-Phenylamido-*α*-Crotonsäureesters aus Acetessigester nach folgender Gleichung: $C_6H_{12}O_5 + C_6H_7N = H_2O + C_{14}H_{17}O_4N$.

Die neue ölförmige Verb. wird als *Aniloxalessigester* bezeichnet. Es kommt ihr eine der beiden Konstitutionsformeln zu:

$$COOC_2H_5.\underset{\underset{N.C_6H_5}{\|}}{C}.CH_2.COOC_2H_5 \quad \text{oder} \quad COOC_2H_5.\underset{\underset{NH.C_6H_5}{\|}}{C}:CH.COOC_2H_5.$$

Beim Erhitzen des Aniloxalessigesters wird W. und A. abgespalten, es treten also wohl analoge Kondensationen ein, wie sie von Conrad und Limpach beim $\beta$-Phenylamidocrotonsäureester beobachtet worden sind. Es gelang auch, zwei Körper aus den Kondensationsprodd. zu isolieren, von welchem der eine (F. 107—108°) $C_{14}H_{15}NO_3$, der andere (F. 212—213°) $C_{12}H_{11}NO_3$ zu sein scheint.

Beim Erwärmen von Oxalessigester mit Anilin nimmt derselbe 2 Mol. des letzteren auf und liefert unter Austritt von 2 Mol. $C_2H_6O$ und $H_2O$ einen gelben, krystallinischen Körper $C_{16}H_{12}N_2O_2$, welcher bei 231—232° schm. und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unl. oder wl. ist. Alle Eigenschaften deuten darauf hin, daſs derselbe identisch ist mit einem Körper, welchen Reisert (B. **19**. 626) beim Kochen der Dibrombernsteinsäure mit Anilin in wss. Lsg., u. A. Michael (B. **19**. 1377) beim Kochen der wss. Lsg. des sauren brommaleïnsauren Anilins mit Anilin erhalten hat.

Viel schwieriger als mit dem Oxalessigester verbindet sich Anilin mit dem Methyloxalessigester, $COOC_2H_5.CO.CH(CH_3).COOC_2H_5$. Mischt man gleiche Moleküle beider Körper, so tritt erst beim Erwärmen Rk. ein, deren Prod. ein gelbes Öl, ohne Zweifel der *Anilmethyloxalessigester* ist. Wird hingegen Methyloxalessigester mit 2 Mol. Anilin erhitzt, so erhält man glänzend goldgelbe Krystalle, $C_{17}H_{14}N_2O_2$, welche das nächst höhere Homologe des Anilidomaleïnsäureanils sind. Die Substanz schm. bei 158—160°. (B. **22**. 3348—52. 13/1. Würzburg, chem. Lab. d. Univ.) Sachsse.

**Seyewitz**, *Synthese des Dioxydiphenylamins und eines braunroten Farbstoffes.* Erhitzt man im geschlossenen Rohre ein Gemenge von Resorcin mit dem vierfachen Gewicht ammoniakalischen Chlorcalcium auf 190—200°, so erhält man eine gelbe M. von stark ammoniakalischem Geruche. Die durch Auflösen in A. und Fällen mit W. gereinigte Substanz besitzt die Formel $NH<\begin{matrix}C_6H_4OH\\C_6H_4OH\end{matrix}$. Mischt man die Substanz mit Zinkpulver und destilliert, so erhält man eine krystallinisch erstarrende Fl., in welcher Diphenylamin nachgewiesen werden kann:

$$NH<\begin{matrix}C_6H_4OH\\C_6H_4OH\end{matrix} + H_2 = 2H_2O + NH<\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}.$$

Weiter macht Vf. noch einige Mitteilungen über den braunroten Farbstoff, den er schon in seiner früheren Mitteilung (**90**. I. 119) erwähnt. Auffallender Weise ignoriert Vf. letztere gegenwärtig vollständig, so daſs der Leser im Unsicheren bleibt, in welcher Beziehung die Resultate der früheren zu denen der jetzigen Arbeit stehen. (Cr. **109**. 946—49. [16/12.*] 89.) Sachsse.

**S. Ruhemann**, *Wirkung von Chloroform und alkoholischem Kali auf Hydrazine.* Die bei der Einw. von Chlf. und alkoh. Kali auf Hydrazin entstehenden Körper werden vom Vf. als Derivate des *Tetrazins*, $N<\begin{matrix}CH.NH\\NH.CH\end{matrix}>N$, betrachtet (**89**. I. 512 und **89**. II. 78). Vf. beschreibt die Ditolyl-, o-Tolyl- und Pseudocumolderivate und ihr Verhalten gegen $HNO_2$ und Brom. p-Ditolyltetrazin ist eine schwächere Base als Diphenyltetrazin; sie bildet ein unbeständiges Monochlorhydrat und ein Monomethyljodid. Die o-Verb. ist etwas mehr basisch; bei ihrer Entstehung bildet sich nicht wie bei der von Tetrazinen aus Phenyl- und p-Tolylhydrazin daneben Formylhydrazin. — Vf. beschreibt aufserdem Pseudocumylhydrazin und einige von dessen Derivaten. (LChS. [19/12.*] 89.; ChN. **61**. 23. 10/1.) Bodländer.

**E. Rayman** und **O. Pohl**, *Über Rhamnodiazin.* Vff. haben vor kurzem (**89**. I. 373) eine Verb. $C_{12}H_{22}O_5N_2$ beschrieben, welche durch Einw. von $NH_3$ auf eine methylalkoholische Lsg. von Acetessigäther und Rhamnose entsteht. Dieses Rhamno-

diazin wird durch Einw. von Jodmethyl in methylalkoholische Lsg. zerstört, es bilden sich Methylamin und braune amorphe M. Durch Eisessig wird Rhamnose abgespalten. Durch HCl in alkoh. Lsg. erhält man harte Prismen einer Substanz, für welche Vf. trotz mangelhafter Übereinstimmung der gefundenen und berechneten Werte für den Kohlenstoff doch die Formel $C_{14}H_{22}N_2O_7.2HCl$ annehmen. In dem Rhamnodiazin läfst sich nicht einmal 1 Mol. $NH_3$ durch primäre Amine ersetzen. Läfst man Rhamnose mit Aminen und Acetessigäther reagieren, so bilden sich Rhamnosamine mit Anilin, Toluidin, $\beta$-Naphtylamin und Imidocrotonsäureäther. Läfst man Rhamnose auf Acetessigäther, $NH_3$ und Phenylamin reagieren, so bildet sich aufserdem noch das Rhamnodiazin. Aus allem geht hervor, dafs das Rhamnoseradikal nicht fest gebunden ist, und dafs die N-Atome keineswegs Glieder einer ringförmigen Verknüpfung sind. (B. **22**. 3247—49. 13/1.) SACHSSE.

**Nicolaus Zelinsky** und **Marc Feldmann**, *Über symmetrisches Diphenyltrimethylencyanid und symmetrische Diphenylglutarsäure.* Einer der Vf. hat kürzlich (**89**. II. 1016) bewiesen, dafs die symmetrische Dimethylglutarsäure in zwei isomeren Modifikationen zu bestehen vermag. In dem weiteren Verfolg der Frage über die Isomerie solcher gesättigter Verbb., die auf Grund der Strukturchemie nur in einer Modifikation auftreten dürfen, wurden Vff. zu der symmetrischen Diphenylglutarsäure geführt. Das Hauptziel der Arbeit war, zu untersuchen, ob die Existenz von zwei isomeren symmetrischen Diphenylglutarsäuren möglich sei. Die von den Vff. erhaltene Diphenylglutarsäure enthält nach ihrer Synthese aus Methylenjodid und Benzylcyanid zwei asymmetrische C-Atome und sollte gemäfs der Theorie VAN'T HOFF-LE BEL wenigstens in zwei isomeren Modifikationen erhalten werden. Andere Erwägungen machen es indes den Vff. wahrscheinlich, dafs die Diphenylglutarsäure doch nur in einer Modifikation existieren wird. Die weitere Aufklärung dieser theoretischen Frage auf später verschiebend, teilen Vff. einstweilen die thatsächlichen Ergebnisse ihrer Unters. mit.

*$\alpha$-$\alpha$-Diphenyltrimethylencyanid.* Zur Darst. liefsen Vff. Benzylcyanid, Methylenjodid und trockenes Natron aufeinander wirken. Die Rk. erfolgt nach der Gleichung:

$$2(C_6H_5.CH_2.CN) + CH_2J_2 + 2NaOH = C_6H_5.CH(CN).CH_2.CH(CN).C_6H_5 + 2NaJ + 2H_2O.$$

Die Substanz bildet schöne grofse Krystalle des rhombischen Systems, die eine genaue Messung zuliefsen. Zus. $C_{17}H_{14}N_2$, F. 70—71°. Durch Verseifung dieses Nitrils erhält man die symmetrische *Diphenylglutarsäure*, $C_6H_5.CH(COOH).CH_2.CH(COOH).C_6H_5$. Die Säure ist swl., sogar in h. W., aus welchem sie sich aber umkrystallisieren läfst, beim Erkalten scheiden sich kleine, zu Gruppen vereinigte Nadeln ab, welche bei 164° schm. Das Ag-Salz der Säure ist $C_{17}H_{14}Ag_2O_4$. Eine zweite isomere Säure konnte unter den Reaktionsprodukten nicht aufgefunden werden. (B. **22**. 3289—93. 13/1. [Nov. 89.] Odessa. Organ. Abteil. d. chem. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

**C. Friedel**, *Camphersäure.* Bei der Fortsetzung seiner Arbeit (vgl. **89**. II. 82) hat Vf. die Einw. der Jodwasserstoffsäure auf Camphersäure untersucht. Neben einem Jodid, welches wegen seiner Unbeständigkeit noch nicht isoliert werden konnte, hat Vf. namentlich ein Gemenge von KW-stoffen beobachtet, welches schon von verschiedenen Chemikern untersucht worden ist. Die einen, wie WIGL, schreiben dem hauptsächlichsten derselben eine Formel mit $C_9$, andere, wie BERTHELOT u. WREDEN, mit $C_8$ zu. Die Beobachtungen der letzteren sind ganz genau. Der hauptsächlich gebildete KW-stoff hat in der That die Formel $C_8H_{16}$, wird derselbe nitriert, so erhält man ein festes Nitroprod. mit dem F. des Trinitro-m-xylols. Bei der Rk. der HJ entwickeln sich gleichzeitig $CO_2$ und CO, und man kann die Bildung eines aromatischen KW-stoffs durch den Bruch der geschlossenen Kette, welche Vf. in der Camphersäure annimmt, unter Bildung einer neuen Kette auf Kosten des Radikals Propyl erklären. (BPar. [3.] **2**. 786. 20/12. [22/11.*] 89.) SACHSSE.

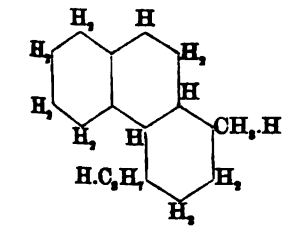
**Ad. Claus** und **W. Ruppel**, *Über Di-β-naphtylenketonoxyd.* Äthyliden-di-β-naphtylenoxyd, $CH_3.CH<[C_{10}H_6]_2>O$, welches nach **Wesener** (Inaug.-Diss. Freiburg 1888] durch Kondensation von β-Naphtol mit Acetaldehyd erhalten wird, liefert beim Kochen mit Chromsäure und Eisessig als direktes Oxydationsprodukt das *Di-β-naphtylenketonoxyd:*

(F. 149°, graue, silberglänzende Blättchen, sublimiert: Nadeln). Dieses Ketonoxyd ist ll. in Chlf., Bzl., sd. A., wl. in Ä., unl. in W., liefert keine Phenylhydrazinverbindung, wird durch Salpetersäure (D. 1,4) zu Dinitrodinaphtylenketonoxyd, $C_{21}H_{10}N_2O_6$ (F. 275°, Blättchen) nitriert, und durch Schwefelsäure beim Erwärmen zu einer Disulfosäure, $C_{21}H_{10}O_2(SO_3H)_2$, sulfoniert. Ein Dibromderivat, $C_{21}H_{10}Br_2O_2$ (F. 181°, metallglänzende Nadeln), wurde beim Kochen des Ketonoxyds mit Brom in Eisessiglösung erhalten.

*Reduktionsprodukte* des Di-β-naphtylenketonoxyds: 1. *Methylen-di-β-naphtylenoxyd,*

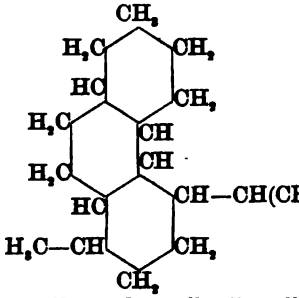
(F. 165°, gelbliche Nadeln), durch Zink und Eisessig und etwas konz. Salzsäure, durch Natriumamalgam und Weingeist, durch Jodwasserstoff (D. 1,9; Reaktionstemperatur 160°), wird durch Oxydation in das Ketonoxyd zurückverwandelt. 2. *Dinaphtylmethan*, $H_2C(C_{10}H_7)_2$ (F. 137°, graugelbe Blättchen, ll. in Bzl., Aceton, h. A. u. Ä.), mittels Jodwasserstoff in statu nascendi (amorphes Phosphor, Jod und wenig W.) beim Erhitzen auf 180°, wobei sowohl das Ketonoxyd, als auch das Methylendinaphtylenoxyd direkt zum KW-stoff. reduziert werden. Ob dieser KW-stoff. Di-α-naphtylmethan ist, soll durch weitere Verss. festgestellt werden. (Jpr. [N. F.] **41**. 48—54. 30/12. 89. Freiburg i. B. Chem. Univ.-Laboratorium.) **Wachter.**

**Eug. Bamberger** und **Ludw. Strasser**, *Über den Fichtelit* (2. Mitteilung). Die Zus. des Fichtelits, über welchen schon früher (**89**. I. 475—520) von **Hell**, **Clar**, **Bamberger** Arbeiten erschienen waren, und über welchen **Bamberger** auf der Naturforscherversammlung in Heidelberg (**89**. II. 668) Mitteilungen machte, ist nach den Analysen und der in sauerstofffreiem Stickstoff ausgeführten DD. $C_{19}H_{32}$ (K. 355,2° bei 719 mm). Es ist dieses die Formel eines vierzehnfach hydrierten Retens, und ist es wahrscheinlich, daſs Fichtelit und Reten, welche im Torf nebeneinander vorkommen, und beide wohl aus früherem Baumharz sich gebildet haben, auch der Konstitution nach zusammen gehören. Um dieses zu beweisen, versuchten Vff., vom Fichtelit durch Entziehung der additionellen Wasserstoffatome zum Reten zu gelangen, was bis jetzt nicht gelang; wohl aber konnte durch Einw. von Jod (Temperatur der Schmelze 120°, 150° und 200°, Entwickelung von [Jodwasserstoff) im Reduktionsprodukt, der *Dehydrofichtelit*, $C_{18}H_{30}$ (K. 344—348° bei 714 mm, 224—225° bei 38 mm, wasserhelles, farbloses, zähflüssiges Öl ohne Geruch, hellblaue Fluoreszenz, im Ä. mit dunkelroter Farbe und gelbgrüner Fluoreszenz l.), gewonnen werden, der sich mit dem Retendodekahydrür von **Liebermann** u. **Spiegel** als identisch erwies. Mittels Jod gelang noch die Abspaltung weiterer zwei Wasserstoffatome, wobei der Detetrahydrofichtelit (K. 230° bei 38 mm) resultierte und hoffen Vff., durch Einw. von Brom den Abbau noch weiter ausführen zu können. Nach den Resultaten kann man wohl ziemlich sicher den Fichtelit als Perhydroreten ansehen u. erhält derselbe sonach die Formel:



Zu bemerken ist noch, daſs die im Harz vorhandene Cymolgruppe in seinen Fossilisationsprodukten, dem Reten und Fichtelit, wiedergefunden wird, daſs aber vorläufig die Art der Entstehung beider noch nicht festgestellt werden kann. Die patentierte Darst. des Retens aus Harzöl läſst es ebenfalls als Zersetzungsprodukt von Baumharz erscheinen. (B. **22**. 3361—68. 13/1. [31/12.] 89. München. Lab. d. kgl. Akad. d. Wissensch.) **Wachter.**

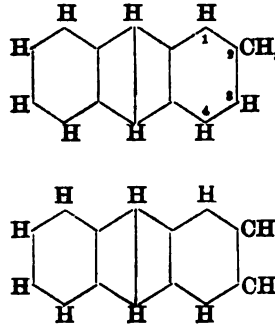
**L. Spiegel**, *Zur Frage nach der Konstitution des Fichtelits.* Um zu beweisen, daſs Fichtelit Retenperhydrür sei und daher folgende Konstitution besitze:



giebt es zwei Wege: 1. der Nachweis der Identität von Retendodekahydrür und Dehydrofichtelit (siehe Eug. Bamberger und Ludwig Strasser) und 2. Darstellung des Retenperhydrürs aus Reten und Beweisführung der Identität des Perhydrürs mit dem Fichtelit. Vf. schlug letzteren synthetischen Weg ein und erhielt bei einem Reduktionsversuch aus dem Dodekahydrür durch Ausfrieren und Absaugen glasglänzende Krystalle (F. gegen 48°), welche wahrscheinlich das gesuchte Retenperhydrür, bezw. Fichtelit sind, was durch weitere Verss. festgestellt werden soll. Derselbe Körper scheint beim weiteren Behandeln von Dodekahydrür mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu entstehen. (B. **22**. 3369—71. 13/1. [19/12.] 89. Berlin. Organ. Lab. der techn. Hochsch.) Wachter.

**Karl Elbs**, *Beiträge zur Kenntnis der Homologen des Anthracens und Anthrachinons.* Die Gewinnung der Homologen des Anthracens und Anthrachinons geschah auf zwei Wegen, und zwar wurden die ersteren durch Wasserabspaltung aus den Homologen des Benzophenons, welche eine Methylgruppe in o-Stellung zum Carbonyl besitzen, erhalten, während die Homologen des Anthrachinons durch Wasserabspaltung aus den Homologen der Benzoyl-o-benzoësäure gewonnen wurden. Die Anthracenbildung wird hierbei oft durch 6—10stündiges Erhitzen der Ketone auf den K. erreicht, wobei Anthracen und unverändertes Keton bei der Destillation des Rohprodukts übergehen, deren Trennung durch A., Bzl. oder PÄ. geschieht. Die Anthrachinone stellt man zweckmäſsiger aus reinen o-Benzoylbenzoësäuren und nicht, wie früher (Jpr. [2.] **33**. 319) angegeben, aus basischen Aluminiumsalzen dar. — Darst. der o-Benzoylbenzoësäuren: Aluminiumchlorid (1 Tl.) mit Schwefelkohlenstoff oder PÄ. ($1^1/_2$—2 Tle.) übergossen, dann ein fein verteiltes Gemisch von Phtalsäureanhydrid und dem betreffenden aromatischen KW-stoff. (1 Mol. : 1 Mol.) hinzugegeben.

Die Rk. beginnt meist sofort unter Salzsäureentwickelung; wenn nicht, wird erwärmt. Zur Beendigung der Rk. (Dauer 6—12 Stunden) wird zum Sieden erhitzt, dann in die erkaltete M. W. in kleinen Portionen gegeben, hierauf mit roher Salzsäure zum Sieden erhitzt, schlieſslich der Kolbeninhalt in eine Retorte umgefüllt und Dampf eingeleitet. Die Benzoylbenzoësäure sammelt sich hierbei am Boden als dickes schweres Öl an und wird dann nach dem F. Meyer'schen Verfahren (B. **15**. 636) durch Überführung in das Ammoniumsalz gereinigt. Folgende Verbb. wurden dargestellt: 1. *β-Methylanthracen:*

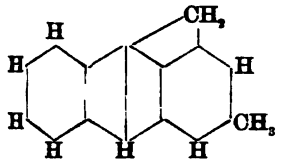


(F. 199—200°) aus p-Xylylphenylketon $(CH_3)_2{}^{1.4}C_6H_3.CO_2.C_6H_5$, oder besser aus β-Methylanthrachinon (aus p-Toluyl-o-benzoësäure) durch Reduktion. 2. *β-Methylanthrachinon:* $C_6H_4.C_2O_2.C_6H_3.CH_3$ (F. 176—177°) aus p-Toluyl-o-benzoësäure durch Erhitzen mit der 7—8fachen Menge konz. Schwefelsäure. (Temp. 120 bis 125°). 3. *o-Dimethylanthracen:*



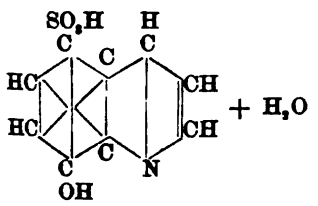
(F. 246°) gelbe, bezw. durch Sublimation farblose, blaugrün fluoreszierende Blättchen), aus 2—3-Dimethylanthrachinon durch Reduktion mit Zinkstaub u. Ammoniak, liefert eine Pikrinsäureverb. (F. 108—125°), rote Nadeln. 4. *o-Dimethylanthrachinon*, $C_6H_4.C_2O_2.C_6H_2(CH_3)_2$, (F. 183°, gelbe Nadeln), aus o-Xyloyl-o-benzoësäure, $C_6H_4[CO.C_6H_3(CH_3)_2{}^{2.4}]^1[CO_2H]^2$, durch

Erhitzen mit konz. Schwefelsäure (Temp. 128°). 5. *Anthrachinon-o-dicarbonsäure*, $C_6H_4.C_2O_2.C_6H_3(CO_2H)_3$, (F. 340°, gelbe Nadeln, fast unl. in W., ll. in A.), dargestellt aus o-Dimethylanthrachinon durch Erhitzen mit Salpetersäure (D. 1,1) auf 210°. Diese Säure geht bei der Sublimation in ihr *Anhydrid* (F. 290°, gelbe Blättchen) über, liefert neutrale, in W. ll. Alkalisalze, wl. Salze des Calciums, Bleis, Silbers, u. wird durch Zinkstaub und Ammoniak zu b. *Anthracen-o-dicarbonsäure*, $C_6H_4.C_2H_2.CH_2.(CO_2H)_2$, (F. 345°, gelbgrünes bis grünlich-braunes Krystallpulver) reduziert. Die Gewinnung des *Anhydrids* (gelbrote Nadeln) und die Löslichkeit der Salze ist wie bei den entsprechenden Derivaten der Anthrachinon-o-dicarbonsäure. 7. *m-Dimethylanthracen*, $C_6H_4.C_2H_2.C_6H_2.CH_3^1.CH_3^3$, dargestellt von Gresly (A. **234**. 240) durch Destillation der m-Xyloyl-o-benzoësäure mit Zinkstaub. 8. *m-Dimethylanthrachinon*, $C_6H_4.C_2O_2.CH_2(CH_3)_2^{1.3}$, (F. 162°), aus m-Xyloyl-o-benzoësäure (F. 139—140°) durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure. Dieselbe liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak (**87**. 797) wahrscheinlich unter gleichzeitig erfolgender Kondensation ein KW-stoff. (F. 85°, farblose Blättchen), der wohl folgende Konstitution besitzt:



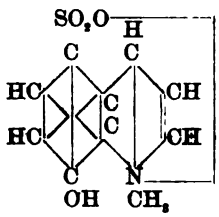
und daher *m-Dimethylanthracylen* ist. Neben dieser Verb. entsteht bei der Red. noch *m-Dimethylanthranol*: $C_6H_4<\begin{matrix}C(OH)\\CH\end{matrix}>C_6H_2(CH_3)_2$, (F. 155°, farblose Nädelchen). 9. *Anthrachinon-m-dicarbonsäure*: $C_6H_4.C_2O_2.C_6H_2(CO_2H)_2^{1.3}$, (F. über 330°, subl. unter 330°, gelbe Nadeln), Darst. wie die der entsprechenden o-Dicarbonsäure, treibt Kohlensäure und Essigsäure aus den Salzen aus und liefert neutrale, meist in W. wl. Salze. 10. *Anthracen-m-dicarbonsäure*, $C_6H_4.C_2H_2.C_6H_2(CO_2H)_2^{1.3}$, (F. über 330°, bräunlich gelb, krystallinisch), Darst. wie o-Dicarbonsäure. 11. *p-Dimethylanthrachinon*, $C_6H_4.C_2O_2.C_6H_2(CH_3)_2^{1.4}$, (F. 118 bis 119°, gelbe Nadeln, wl. in A., ll. in Bzl.), aus p-Xyloyl-o-benzoësäure (Temp. nicht über 125°), liefert bei der Reduktion den KW-stoff. $C_{16}H_{12}$, (F. 63°, hellgelbe Blättchen) und wird durch Salpetersäure zu 12. *Anthrachinon-p-dicarbonsäure*, $C_6H_4.C_2O_2.C_6H_2(CO_2H)_2^{1.4}$, (F. über 300°, gelbe Krystallkörner) oxydiert. Durch Reduktion der letzteren entsteht 13. die *Anthracen-p-dicarbonsäure*, $C_6H_4.C_2H_2.C_6H_2(CO_2H)_2^{1.4}$. Die Alkalisalze der beiden letzteren Säuren sind in W. ll., die übrigen Salze in W. wl. bis unl. (Schluſs folgt.) (Jpr. (N. F.) **41**. 1—32. [30/12. 89.] Freiburg i. Br. Chem. Univ.-Lab.) Wachter.

**Ad. Claus** und **M. Posselt**, *Über o-Oxychinolin-ana-sulfonsäure*. Aus o-Amidophenol-p-sulfonsäure, bezw. p-Amidophenol-o-sulfonsäure entstehen durch Synthese nicht Oxychinolinsulfonsäuren, sondern unter Abspaltung der Sulfongruppen o-Oxychinolin, bezw. p-Oxychinolin. Beim Behandeln von o-Oxychinolin mit rauchender Schwefelsäure in der Kälte erhielten Vff. die *o-Oxychinolin-ana-sulfonsäure:*



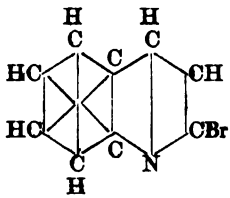
(Zersetzungspunkt 270°, farblose Nadeln), welche mit Diazoverbb. rote Farbstoffe liefert und zweibasisch ist. Die neutralen Salze werden mittels kohlensaurer Salze und die basischen Salze mittels freier Alkalien erhalten. Mit Jodmethyl liefert das Silbersalz keinen Ester, dagegen ein Betain, nämlich *Methyl-o-oxychinolin-ana-sulfonbetain*: (s. n. S.) (F. nicht, Zersetzungspunkt 250°, Nadeln), welches besser durch Erhitzen (110°) von Jodmethyl mit in konz. Salzsäure gelöster Oxychinolinsulfonsäure und Behandeln mit Natronlauge erhalten wird. o-Oxychinolinanasulfonsäure giebt 1. mit Brom in Eisessig: Brom-o-oxychinolinanasulfonsäure, $C_9H_4BrN.OH.SO_3H + H_2O$ (Zersetzungspunkt gegen 280°, Säulchen oder Nadeln), 2. mit Brom direkt) Dibrom-

o-oxychinolin, $C_9H_4Br_2N.OH$, (F. 196°, farblose Nadeln), in welchem sich ein Bromatom in der ana-Stellung befindet, 3. mit Phosphorpentabromid bei 130—140° und Kochen mit W. die von LELLMANN (88. 107) beschriebene o-Brom-chinolinana-sulfonsäure. $C_9H_5BrN.SO_3H + H_2O$. Da letztere bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure *Hydrochinolinanasulfonsäure* liefert, so ist für die o-Oxychinolinana-sulfonsäure die Stellung der OH- und der $SO_3$-OH-Gruppe nachgewiesen. 4. Mit Phosphorpentabromid über 160° erhitzt, erhält man aus der Oxychinolinsulfonsäure ein Tribromchinolin (F. 168°, weiße Nadeln), wobei die Sulfongruppe durch Brom ersetzt wird. 5. Analog erhielten Vff. mittels Phosphorpentachlorid folgende Körper: a. o-Chlorchinolin-o-sulfonchlorid, farblose Nadeln, b. o-Chlorchinolin-ana-sulfamid, farblose Nadeln, c. o-Chlorchinolin-ana-sulfonsäure, farblose Nadeln, d. Trichlorchinolin (F. 68°), farblose Nadeln. 6. Beim Schmelzen mit Kali liefert die Oxychinolinsulfonsäure das *o-ana-Dioxychinolin*, $C_9H_5N(OH)_2$, (Zersetzungspunkt über 270°, Nadeln).



Rauchende Schwefelsäure führt beim Erwärmen o-Oxychinolin in *o-Oxychinolindisulfonsäure*, $C_9H_4N.OH.(SO_3H)_2 + H_2O$, (Zersetzungspunkt gegen 280°, farblose, säulenförmige Krystalle) über, welche mit Diazoverbb. rote Farbstoffe giebt. — Dinitro-oxychinoline erhält man beim Behandeln der Oxychinolinsulfonsäuren mit kalter rauchender Salpetersäure, was vorläufig kurz mitgeteilt wird. (Jpr. [N. F.] **41**. 32—41. 30/12. [4/10.] 89. Freiburg i. Br. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

**Ad. Claus** und **G. Pollitz**, *Über α-Bromchinolin*. Beim Erhitzen von Carbostyril (1 Teil) mit Phosphorpentabromid (3 Teile) auf 120—130° im Kohlensäurestrom erhält man *α-Bromchinolin*:



(F. 48—49°, farblose Nadeln, wl. in W., ll. in Ä., Bzl.), das beim Kochen mit W. oder verd. Säuren wieder in Carbostyril zurückverwandelt wird. Derivate des α-Bromchinolins: 1. *Platindoppelsalz*, $(C_9H_6BrN.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, orangerote Nadeln. 2. Jodmethylat, $C_9H_6BrNCH_3J$, (Zers.-Punkt 210°, gelbe Nädelchen), mittels Jodmethyl durch Erhitzen (120°). 3. Chlormethylat (F. 110° unter Zers., Prismen) aus der Jodverb. mittels Chlorsilber. 4. Nitroverbb. erhalten durch Eintragen von α-Bromchinolin in ein Gemisch von Schwefelsäure (10 Teile) und Salpetersäure (3 Teile) unter guter Kühlung. a. Nitro-α-bromchinolin (F. 244°, weiße Nadeln), b. Nitro-α-bromchinolin (F. 146°, K. 225—228°, wasserhelle Prismen oder Tafeln; c. Nitro-α-bromchinolin (F. 111°, hellgelbe Blättchen oder Nadeln). Diese Nitroverbb. liefern beim Erhitzen mit konz. Salzsäure Nitrocarbostyrile unter Bromwasserstoffbildung, und zwar folgende in derselben Reihenfolge: a. F. 283°, schneeweiße Nadeln; b. F. 163°, vierseitige Prismen; c. F. 302° unter Zers., hellgelbe Nadeln. 5. *α-Bromchinolinsulfonsäure*, $C_9H_5BrN.SO_3H$ (F. 288—290°, unter Zers., farblose Nädelchen), durch Erhitzen mit 10 Teilen rauchender Schwefelsäure (mit 40% Anhydrid) auf 120—130°. Das Silbersalz, $C_9H_5BrNSO_3Ag + H_2O$ (Nadeln), setzt sich mit Halogenalkylen zu den Estern um, nicht zu Betaïnen. Solche Ester sind: a. *Methylester* (F. 190°, Nadeln), b. *Äthylester* (F. 135°). Brom verwandelt die α-Bromchinolinsulfonsäure in Tribromchinolin (F. 247—248°, farblose Nadeln). Welche Stellung die Sulfongruppe in der α-Bromchinolinsulfonsäure einnimmt, soll durch weitere Versuche klar gelegt werden. (Jpr. [N. F.] **41**. 41—48. 30/12. 89. Freiburg i. Br. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

**T. E. Thorpe** und **H. H. Robinson**, *Frangulin*. Das Glykosid wurde aus der Rinde von Rhamnus frangula bereitet, indem erst durch PAe. das Fett entfernt und dann mit A. Frangulin und Harze gelöst wurden. Aus dem alkoh. Extrakt wurde durch Bleiacetat die Gerbsäure gefällt, und aus dem durch $H_2S$ vom überschüssigen Blei befreiten Filtrat wurde das Frangulin gewonnen. Die Ausbeute betrug 5½ g aus 14 Pfund Rinde. Von sieben nach verschiedenen Methoden gereinigten Proben des Frangulins wurden bei der Analyse übereinstimmende Ergebnisse erhalten, die zu der Formel $C_{21}H_{22}O_9$ für die bei 120° getrocknete Substanz führten. Bei der Hydrolyse zerfiel das Frangulin in einen in W. unl. und einen darin l. Körper; der letztere reduzierte FEHLING'sche Lsg. und gab mit Phenylhydrazin eine Verb., die von dem Hydrazon der Glykose wesentlich verschieden ist. Der in W. unl. Körper ist von gelber Farbe, er wurde durch Umkrystallieren aus A. und aus Bzl. gereinigt und analysiert. Die Zus. ist $C_{15}H_{10}O_5$, die Eigenschaften stimmen mit denen des *Emodins* aus Rhabarber so sehr überein, daſs Vff. beide Substanzen für identisch halten. (LChS. [19/12.* 89.]; ChN. **61**. 22—23. 10/1.) BODLÄNDER.

**Arnaud**, *Untersuchungen von Cinchonamin, ein neues Chinaalkaloid*. Es handelt sich dabei um das bereits vor einigen Jahren (**81**. 788) vom Vf. entdeckte, später auch von HESSE (**84**. 935) beobachtete in der Chinacuprearinde vorkommende Alkaloid. Die vorliegende Abhandlung enthält teils Wiederholungen, teils Ergänzungen früherer Angaben. Das Cinchonamin krystallisiert in hexagonalen Prismen, welche bei 185° schm. Sein $[\alpha]_D$ ist gleich + 122,2° in alkoh. Lsg. (fast ganz in Übereinstimmung mit HESSE). Die Lsg. in Säuren fluoresziert nicht. Die Einw. des Lichtes auf das Cinchonamin ohne Zutritt von O verläuft analog der von PASTEUR beobachteten Einw. auf andere Chinaalkaloide. Eine in der Wärme gesättigte alkoh. Lsg. von Cinchonamin, die in einer mit $CO_2$ gefüllten zugeschmolzenen Röhre mehrere Monate dem Sonnenlicht ausgesetzt wird, krystallisiert nicht mehr und wird gelb. Die auch von HESSE bestätigte Formel des Cinchonamins ist $C_{19}H_{24}N_2O$.

Die Cinchonaminsalze krystallisieren leicht; es giebt neutrale und saure Salze, welche sich in W. ziemlich leicht lösen, etwas weniger leicht in A. Ihre Löslichkeit in W. wird durch Zusatz von Säure vermindert, so daſs die wss. Lsg. auf Zusatz von Salzsäure oder Salpetersäure einen krystallinischen Nd. des Salzes geben. Die letztere Säure giebt denselben, einerlei welches die Verdünnung der Salzlsg. ist, während die erstere Lsgg. von mittlerer Konzentration verlangt. Vf. beschreibt nun die einzelnen Salze, die zum Teil ebenfalls schon in der oben erwähnten früheren Mitteilung des Vf.'s beschrieben worden sind, so das Chlorhydrat $C_{19}H_{24}N_2O.HCl$ u. dessen Platinsalz. Das Bromhydrat ist in k. W. wl., das Jodhydrat ist beinahe unl. Das Sulfocyanhydrat, $C_{19}H_{24}N_2O.CNHS$, ist in W. so unl., daſs seine Lsgg. nicht einmal durch $NH_3$ (welches die Base fällt) getrübt werden. Das Nitrat ist bereits früher (l. c.) beschrieben worden, ebenso das Sulfat. Vf. beschreibt ferner das Formiat, Acetat, Oxalat, Tartrat, Malat und Citrat.

Jodalkyle verbinden sich leicht mit dem Cinchonamin. Mit Jodmethyl erhält man $C_{19}H_{24}N_2O.CH_3J$, die Krystalle sind entgegen der Angabe von HESSE, bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrocknet, wasserfrei. Die Verb. wird durch alkoh. Kali zers. unter Abspaltung der für die obige Formel berechneten Jodmenge. Mit Silberoxyd liefert die Jodverb. das *Hydroxymethylcinchonamin*, $C_{19}H_{24}N_2O.CH_2OH$, eine amorphe, zerbrechliche, sehr bittere und in A. und W. ll. M. Es ist eine energische Base, welche Metalloxyde fällt und $CO_2$ aus der Luft anzieht. Das *Methylcinchonamin*, $C_{19}H_{22}(CH_3)N_2O$, erhielt Vf., indem er die Jodverb. mit sd. alkoh. Kali zersetzte. Dasselbe stellt einen weiſsen, amorphen, bei 138—139° schm., in den gewöhnlichen Mitteln ll. Körper dar. Die alkoh. Lsg. besitzt alkal. Rk., die Salze sind, soweit untersucht, amorph. Mit Jodäthyl und Cinchonamin entsteht die Verb. $C_{19}H_{24}N_2O.C_2H_5J$, welche lange, bei 196° schm., wasserfreie Nadeln bildet. Die

Substanz ist in A. ll.; enthält derselbe W., und dampft man ein, so erhält man eine amorphe, teigige M., welche offenbar das Hydrat der Verb. darstellt. Das Äthylcinchonamin erhält man in entsprechender Weise wie die oben erwähnte Methylverb. Es ist l. in A. und Ä., bleibt aber beim Verdunsten ebenfalls amorph zurück.

Das Cinchonamin l. sich leicht in Essigsäureanhydrid und bildet die Acetylverb. $C_{19}H_{23}(C_2H_3O)N_2O$, welche vollständig amorph ist. Durch Einw. von Salpetersäure erhält man das *Dinitrocinchonamin*, $C_{19}H_{22}(NO_2)_2N_2O$, amorphe, gelbe M., welche bei 118—119° schm.; es bildet ein Platinsalz $[C_{19}H_{22}(NO_2)_2N_2O]_2PtCl_6H_2 + 3H_2O$. Mit Kali geschmolzen, erhält man ein Destillat, welches den Geruch und die Rkk. der Chinolinbasen zeigt, nebst etwas Ammoniak. Der Vers. konnte nur mit sehr kleinen Mengen Cinchonamin ausgeführt werden und führte deshalb zu keinen entscheidenden Resultaten. Dasselbe gilt auch für die Unters. der Oxydationsprodd. durch Permanganat, unter welchen nur Ameisensäure nachgewiesen wurde.

Die oben erwähnte Unlöslichkeit des Cinchonaminnitrats in angesäuertem W. benutzt Vf. zur Nachweisung und Bestimmung der Salpetersäure. Setzt man eine geringe Menge eines in angesäuertem W. gelösten Cinchonaminsalzes zur Lsg. eines Nitrates, so erfolgt sofort die Ausscheidung kleiner Krystalle, die man durch Umrühren und Reiben der Gefäßwände beschleunigen kann. Auch über diesen Punkt hat Vf. bereits früher in Gemeinschaft mit Padé (**84**. 570) Mitteilungen veröffentlicht, die er in unserer jetzigen Quelle im wesentlichen nur wiederholt. (An. [6.]**19**. 93—131. Jan.) Sa.

**Justus Andeer**, *Wirkung des Resorcins auf Hühnereiweiß*. Läßt man einen Tropfen klaren Eiereiweißes vorsichtig in 10 ccm einer gesättigten Resorcinlsg. fallen, so geschieht folgendes: Der anfangs gelbgrün fluoreszierende, ganz durchsichtige Eiweißstropfen wird infolge hydratierenden Resorcineinflusses immer undurchsichtiger und bald weiß wie ein Schneekorn. In dem Grade wie er vermöge seines zunehmenden D. langsam in der Resorcinlsg. weiter untertaucht, verlängert er sich zu einem Streifen, schließlich zu einem immer breiteren Bande, bis er an den Boden angelangt ist. Die Erscheinung sieht einer zentrallaufenden Bakterienkultur im Reagensgläschen täuschend ähnlich. Schüttelt man um, so begiebt sich der Resorcineiweißklumpen in feinste Partikelchen verteilt in den Schaum hinein, wodurch diese so verschleiert werden, daß man glauben möchte, das durch Resorcin koagulierte Eiweiß sei vollständig aufgelöst worden. Der Vers. läßt sich auch noch in anderer Weise anordnen, wie Vf. ausführlich schildert, jedenfalls bringt Resorcin in allen Konzentrationen das Hühnereiweiß zur Gerinnung, wie Vf. namentlich Nasse gegenüber noch zum Schlusse hervorhebt. (VAr. **119**. 191—92. 8/1. München.) Sachsse.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

**F. J. Homeyer**, *Über die gärungshemmende Wirk. der Kieselfluor- u. Borfluorwasserstoffsäure*. Beide Säuren, sowie ihre l. Salze besitzen gärungshemmende Kraft, schon wenn sie in geringer Menge (0,1—0,5%) einer 10%ig. Traubenzuckerhefemischung zugesetzt werden. Ebenso hält sich Traubenmost mit 0,2% $CaSiF_6$ versetzt. Stärkekleister bleibt unter gleichen Bedingungen unverändert. Vf. stellt weitere Mitteilungen in Aussicht. (PZtg. **34**. 761. 14/12. [Dez.].89. Frankf. a./M. Flora-Apoth.) Proskauer.

**R. A. Cripps**, *Bestimmung der diastatischen Kraft von Malzextrakt*. Man mischt 50 ccm eines bei 100° bereiteten Stärkekleisters mit 5 ccm einer Lsg. von 5 g Malzextrakt in 50 ccm W. und läßt bei 38° im Wasserbade digerieren. Alle 5 Minuten prüft man einen Teil der Mischung mit Jodlsg. auf Stärkegehalt. Ein gutes Malzextrakt muß bei Anwendung von Kartoffelstärke oder Arrowroot innerhalb 10—15 Minuten das vollständige Verschwinden der Jodrk. bewirken, also in dieser Zeit sein eigenes Gewicht Stärke verdaut haben. Mais-, Reis- und Weizenstärke werden durch dasselbe Malzextrakt verschieden schnell und langsamer als Kartoffelstärke oder Arrowroot verdaut. (PTr. [3.] **1017**. 481.) Bodländer.

**P. Lindner**, *Die Entwickelung und praktische Bedeutung der Hefeforschung.* (Forts. v. **90**. I. 89.) Die Einführung der Reinkultur in die Gärungswissenschaft hat den Schlüssel zu ungeahnten Erkenntnissen geliefert. Wer hätte früher auf den Gedanken kommen sollen, dafs hinter der gleichartigen Formgestaltung der Hefezellen ein solcher Reichtum an verschiedenen Arten verborgen steckt. Hierbei drängt sich die Frage auf, ob nicht dieser Artenreichtum zum Teil auch bedingt worden ist durch die verschiedenen Kulturverhältnisse, denen die ursprünglichen Hefearten durch den Menschen unterworfen worden sind. Die Beantwortung dieser Frage deckt sich zum Teil mit der nach der Konstanz der Hefearten. Die meisten Verss. über die Konstanz der Hefearten beziehen sich auf Brauereihefen. Die von HANSEN zuerst isolierten Hefen sind beinahe ein Jahrzehnt hindurch fortlaufend weiter kultiviert worden, und die dabei gemachten Beobachtungen haben immer ein gleichbleibendes Verhalten erkennen lassen. Dieselben Erfahrungen hat man auch in der Praxis gemacht, wobei allerdings der Umstand mit zu berücksichtigen ist, dafs in der Praxis die Kulturbedingungen für die Hefe jahraus jahrein fast völlig die gleichen sind. Ein kräftiges Beweismoment für die Konstanz der Kulturhefearten erkennt Vf. in der Fähigkeit derselben, Sporen zu erzeugen. Die in Kultur befindlichen Hefearten vermehren sich lediglich durch Sprossung. Die Sporenbildung ist unter den in der Gärungsindustrie herrschenden Verhältnissen ausgeschlossen. Wenn nun die immer nur durch Sprossung weiter vermehrten Kulturhefen nach Billionen von Generationen der Fähigkeit der Sporenbildung noch nicht verlustig gegangen sind, dann müssen wir hierin ein merkwürdiges Beispiel für das Festhalten einer ursprünglich vorhandenen Eigenschaft erkennen. Es drängt sich hierbei die Frage auf, ob der durch die Sporen erzeugte Nachwuchs mit den während der Kultur hinzugekommenen neuen Eigenschaften ausgerüstet ist, oder ob ein Rückschlag nach der ursprünglichen Naturhefe stattgefunden hat. Es wäre noch ein dritter Fall möglich, dafs der Nachwuchs einer Spore gewissermafsen einen eigenen, von dem herkömmlichen völlig abweichenden Weg einschlägt. Die Frage völlig zu lösen, ist nicht möglich, weil uns die Kenntnis der Charaktere der den Kulturhefen entsprechenden Naturhefen fehlt, und wir müssen uns demnach bescheiden, vorkommenden Falles eine Abweichung einfach zu konstatieren.

Vf. ist in folgender Weise der experimentellen Lsg. der Frage näher getreten. Es wurden mehrere durch spezifischen Charakter ausgezeichnete Hefearten ausgewählt und nach der üblichen von HANSEN angegebenen Methode zur Sporenbildung gebracht. Einige von denselben, welche Sporen gebildet hatten, wurden isoliert, die zur Kolonie herangewachsene Nachkommenschaft dieser Sporenzellen in Nährlösung zu kräftiger Weiterentwickelung gebracht und dann in bezug auf ihre Eigenschaften mit den ursprünglichen Kulturen der betreffenden Hefen verglichen. Von diesen Kulturen wurden weiter hin neue Sporen gewonnen und einer erneuten Prüfung unterzogen. Das Resultat der Verss. war, dafs alle drei untersuchten Kulturhefearten vollständig in ihren Eigentümlichkeiten, auch in der Sporenbildung, mit der voraufgegangenen Generation in Übereinstimmung blieben. Der Annahme einer Konstanz der Kulturhefearten ist durch diese Erfahrung eine neue kräftige Stütze gegeben. Späterhin hat Vf. noch von einem anderen Gesichtspunkte aus die Frage von der Konstanz der Hefezellen in Angriff genommen. Ein besonders geeigneter Prüfstein hierzu schien eine durch viele Generationen fortgesetzte Kultur unter veränderten Ernährungsbedingungen zu sein. Vf. wählte als Versuchsflüssigkeiten eine Rohrzuckerasparaginlösung und eine saure Malzroggenschrotmaische. Indem die Kulturen in jener im Eisschranke vorgenommen wurden (bei 4—6° R.), in dieser bei Temperaturen von 20° R. wurden ähnliche Gegensätze geschaffen, wie sie in der Bierbrauerei und in der Brennerei bestehen. Auch bei diesen Verss. zeigte sich Konstanz der Eigenschaften, und es scheint daher nach dem Resultate derselben möglich, dafs eine in Brennereien oder Preſshefemaischen lange Zeit rein gezüchtete Brauerhefe später

wieder mit demselben Vorteile als solche verwendet werden kann. Andererseits zeigen die Verss., daſs von einer Brauerhefe, welche nicht von vornherein die vorteilhaften Eigenschaften einer Brennereihefe besitzt, auch nicht zu erwarten ist, daſs diese in kurzer Zeit durch die Kultur gewonnen werden. Daſs im Laufe von Jahrzehnten eine in Brennereien verpflanzte Brauerhefe doch schlieſslich sich ändern kann, ist nicht ausgeschlossen, eine Erfahrung darüber fehlt aber.

Welche Lehren für die Praxis lassen sich aus der Konstanz der Hefearten ziehen? Es ist zunächst darauf zu verweisen, daſs ein Schlechtwerden der Betriebshefen nicht mehr in der Weise gedeutet werden darf, als ob die guten Eigenschaften der betreffenden Hefen denselben durch Kultur abhanden kommen. Entweder liegen ungünstige Ernährungsverhältnisse vor, oder andere ungünstige Bedingungen, oder es unterliegt die Hefe im Kampfe mit anderen schädlichen Organismen, z. B. Bakterien u. s. w. Aus der Lehre von der Konstanz der Hefearten kann man ferner die Gewiſsheit schöpfen, daſs, wenn man eine Hefeart gefunden, die allen Ansprüchen Genüge leistet, man auch bei erneuter Einführung derselben in die Praxis dieselben guten Erfahrungen mit ihr machen werde. (ZSp. **12**. 352—53. 11/12. 89.) SACHSSE.

**C. J. Lintner** und **F. Eckhardt**, *Studien über Diastase.* (Jpr. **41**. 91—96; C. **89**. II. 845.) ARENDT.

**N. Tschutkin**, *Die Rolle der Bakterien bei der Veränderung der Eiweiſsstoffe auf den Blättern von Pinguicula.* Der Zweck der Unters. war zunächst, das in dem von gereizten Pinguiculablättern abgesonderten Safte befindliche Ferment in möglichst reinem Zustande zu erhalten. Die gereizten Blätter der Pflanze wurden deshalb mit Glycerin behandelt und der filtrierte, sauer reagierende Auszug auf seine peptonisierende Wirkung gegen Eiweiſs und Gelatine geprüft. Das Resultat war indes in allen Fällen ein negatives, obwohl die Blätter selbst eine stark verdauende Wirkung zeigten. Man sieht also, daſs die Pinguicula Insekten einfängt. Diese rufen auf den Blättern die Absonderung eines sauren Saftes hervor, unter dessen Einflusse verschiedene Eiweiſsstoffe eine gewisse Veränderung erleiden. Daſs jedoch diese Veränderung von Pepsin bedingt wird, welches sich in dem von der Pflanze ausgeschiedenen Safte bilden soll, ist nach obigen Verss. sehr zu bezweifeln. Statt dieser Ansicht vertritt Vf. die Meinung, daſs es nur die in die Absonderung der Blätter hineingelangenden Mikroorganismen sind, welche die Veränderung der Eiweiſsstoffe bewirken. Jene sind in der That in groſsen Mengen zu beobachten. Die Rolle der Pflanze wird damit auf die Absonderung eines Mediums beschränkt, welches geeignet ist, das Leben der Mikroorganismen und die mit demselben verbundene Lebensäuſserung zu unterhalten, die in Form der Umwandlungen, welchen die in den Saft hineingekommenen Eiweiſsstoffe unterworfen sind, zu Tage tritt. (Bot. **7**. 346—55. 28/11. Petersb. Bot. Inst. der Militär-med. Akad.) SACHSSE.

**Arloing**, *Diastatisches Ferment unter den Sekreten des Bacillus hemisporbiophilus.* Vf. hat früher nachgewiesen, daſs dieser Bacillus der Rindfleischbrühe zymotische Eigenschaften verleiht. Solche Brühe, die vollständig von den darin gewesenen Mikroben befreit ist, hat ähnliche Eigenschaften wie die Kultur selbst. Unter den Fermenten, welche der Bacillus sezerniert, befinden sich mehrere diastatische Fermente und ein anderes, welches Bindegewebe l. und organische Substanzen unter Gasentwickelung umwandelt. (Cr. **109**. 842—44. [2/12.* 89.].) SACHSSE.

**Behring**, *Über die Bestimmung des antiseptischen Wertes chemischer Präparate mit besonderer Berücksichtigung einiger Quecksilbersalze.* Vf. stellt die Ergebnisse seiner früheren Untersuchungen über das Jodoform (**87**. 728; **88**. 1008) noch einmal zusammen, indem er hervorhebt, daſs da, wo reduzierende Wirk. seitens der lebenden Zelle oder von Mikroorganismen nicht vorhanden sind, sich das Jodoform unbegrenzt lange erhält. Beim Vorhandensein von Ester u. übelriechendem Sekret, wo also lebhafte chem. Umsetzungen vor sich gehen, wird das Jodoform zers., bringt aber dabei

gleichfalls eine chem. Wirk. hervor. Die Zersetzungsprodd. HJ, J verwandeln bösartigen, stinkenden Eiter infolge von Oxydationswirk. in geruchlosen, beschränken die Wundsekretion u. beeinträchtigen die Wachstums- u. Vermehrungsfähigkeit der die Zers. hervorrufenden Bakterien. Daraus erklärt es sich, daſs Bakterien von so geringer, reduzierender Wirkung, wie virulente Milzbrandbacillen (89. II. 856), durch das Jodoform fast gar nicht beeinfluſst werden, wogegen die stark reduzierenden Cholerabakterien und Anaeroben schnell abgetötet werden. Tuberkelbacillen, von denen jedoch die reduzierende Kraft noch nicht erwiesen ist, werden ebenfalls durch Jodoform in ihrem Wachstum aufgehalten. Das Jodoform hat also ein weites Gebiet für seine antiseptische Leistungsfähigkeit. Durch diese Verb. wird auch die Kadaverineiterung (88. 1008) verhindert. Die chem. Wechselwirk. zwischen Jodoform u. Ptomainen kommt nur da zur Geltung, wo letztere reichlich gebildet werden, was bei der gewöhnlichen Staphylokokkeneiterung gar nicht der Fall ist.

Bei Beurteilung von Antisepticis muſs man nicht allein darauf sehen, wie sich dasselbe gegen Bakterien verhält, sondern welche Veränderung das Antisepticum selbst erleide, d. h. man wird bei der Bestimmung des antiseptischen Wertes in der Versuchsanordnung diejenigen Bedingungen genauer nachzuahmen haben, unter welchen in der Praxis das Mittel Verwendung findet. So besteht z. B. ein groſser Unterschied, ob man das Sublimat auf seine entwickelungshemmende Kraft in eiweiſsfreien u. eiweiſshaltigen Nährböden, ob in konzentrierteren oder dünnen Lagg., ob bei gewöhnlicher Temperatur oder im Brütschranke prüft, ob eine Reduktion zu $Hg_2Cl_2$ oder zu metallischem Hg, wodurch die antiseptische Wirkung ganz verloren gehen kann etc., stattfinde.

Vf. bespricht dann die Untersuchungsmethode zur Bestimmung des antiseptischen (entwickelungshemmenden) Wertes von Präparaten: Gegenwärtig wird nach dem Vorgange Koch's ausnahmslos als Kriterium der antisept. Wirkung das Ausbleiben des Wachstumes genau bekannter Bakterien in solchen Nährsubstraten angenommen, in denen dieselben ohne den Zusatz der zu prüfenden Mittel sich reichlich vermehren. Die Quantität des Mittels wird aber je nach der Bakterienart, die zur Prüfung herangezogen wird, verschieden ausfallen müssen u. hängt ebenfalls von der Zus. des Nährbodens ab. Daher sind nur solche Zahlen vergleichbar, die unter gleichen Versuchsbedingungen erhalten worden sind. So z. B. findet man den Wirkungswert des Creolins viermal geringer, als den der Carbolsäure, wenn man Blutserum als Nährboden wählt (89. II. 614). Es muſs eine der ersten Forderungen sein, daſs man die Prüfung des antiseptischen Wertes eines Mittels, welches im Innern des menschlichen Körpers Allgemeinwirkung ausüben oder in Wunden angewendet werden soll, an solchen Nährböden vornimmt, welche eine den Körperflüssigkeiten ähnliche Zus. besitzen; dieser Anforderung entspricht von den durchsichtigen Nährböden am meisten das flüssige Blutserum. Von Bakterien verdienen für diese Unters. die Milzbrandbacillen die meiste Beachtung. Das zu prüfende Mittel wird in bekannter Menge einem gröſseren Quantum Blutserum zugesetzt, der Mischung mit der Platinöse ein Tröpfchen dieses Blutserums entnommen, auf ein durch die Flamme gezogenes Deckgläschen gebracht und hier mit einem kleinsten Milzbrandsporen tragenden Seidenfädchen oder einer Spur Milzbrandblut geimpft. Das Deckgläschen legt man mit dem hängenden Tropfen auf die Höhlung eines Objektträgers, dessen Rand mit Vaseline bestrichen ist, drückt vorsichtig an und bringt in den Brütschrank. Man kann so stets dasselbe Blutserum für steigende Mengen des Mittels nehmen, was von groſsem Werte für die Genauigkeit der Prüfung ist, auch findet eine Ersparnis an Blutserum statt, u. läſst sich der Tropfen jederzeit mikroskopisch beobachten. Ein Kontrollvers. ist stets nebenher anzustellen. Das zu verwendende Blutserum muſs durchsichtig und steril sein; da nicht jedes Tier ein für Bakterienwachstum, besonders für Milzbrand, geeignetes Blutserum liefert, so empfiehlt es sich, Rinderblutserum in gröſseren Mengen auf einmal sich zu beschaffen (89. I. 227). Das Verfahren wird durch ein Beispiel mit

$HgCl_2$ näher erläutert. Die Wachstumsgrenze von Milzbrand im Blutserum bei Brüttemperatur nach zweitägiger Beobachtung liegt bei 1 : 10 000 $HgCl_2$. Läfst man länger stehen, so zersetzt sich das $HgCl_2$, und dieser Gehalt genügt nicht mehr zur Aufhebung des Wachstums. Für Bouillon genügte ein Gehalt von 1 : 400 000 bei Zimmertemperatur während 2 Tagen, bei 36° C. war ein solcher von 1 : 100 000 noch nicht hinreichend. Wurde die Bouillon mit der sechsfachen Menge sterilisierten W. versetzt, so blieb auch bei Brüttemperatur noch bei 1 : 600 000 $HgCl_2$ jedes Wachstum aus. Auch Blutserum, welches mäfsig verd. wird, ist ein viel besseres Nährmedium für Milzbrand, als unverd. Selbst bei der Verd. mit der 50 fachen Menge W. findet noch ein Auskeimen statt. Die antiseptische Wirkung des $HgCl_2$ ist im verd. Blutserum eine viel intensivere, als im unverdünnten (vgl. **89**. I. 752; II. 856). Die Gründe dafür hat Vf. früher schon dargelegt. Über die entwickelungshemmende Wirkung einzelner Hg-Salze giebt die nachfolgende Tabelle Auskunft (Beobachtungszeit, zweimal 24 Stunden bei Brüttemperatur); derselben ist noch die Wirkung anderer chem. Verbb. beigefügt:

| 0,1%ige Lsgg. in destilliertem Wasser | Entwicklungshemmung auf $HgCl_2$ berechnet |
|---|---|
| $HgCl_2$ | 1 : 10 000 |
| 1 $HgCl_2$ + 10 NaCl | 1 : 15 000 |
| 1 $HgCl_2$ + 3 $NH_4Cl$ (ALEMBROTH'sches Salz) | 1 : 12 000 |
| $HgCl_2$ + ½ KCy | 1 : 12 000 |
| $HgCl_2$ + KCy | 1 : 15 000 |
| $HgCl_2$ + 2 KCy | 1 : 18 000 |
| $HgCl_2$ + 5 Weinsäure (LAPLACE) | 1 : 8 000 |
| $HgCy_2$ | 1 : 18 000 |
| $HgCy_2(KCy)_2$, Krystall. (MERCK) | 1 : 24 000 (1 : 20 000) |
| $HgOHgCy_2$ (Oxycyanid) (KAHLBAUM) | 1 : 16 000 |
| NESSLER's Reagens | 1 : 20 000 |
| Quecksilberformamid (LIEBREICH's Lsg.: HgO gel. in wss. Formamid) | 1 : 10 000 |
| 1 Sozojodolquecksilber + 5 NaCl | 1 : 6 000 |
| 1 Sozojodolquecksilber + 3 KJ | (1 : 10 000) |

| | Entwicklungshemmung |
|---|---|
| Cyanin und Malachitgrün | 1 : 40 000 |
| AgJ oder AgCl oder AgCy in KCy gel. | über 1 : 30 000 |
| $AgNO_3$ | |
| Safranin | über 1 : 25 000 |
| Goldpräparate, Quecksilberpräparate (siehe oben), Fluorantimon-NaF (**89**. II. 856) | über 1 : 10 000 |
| $JCl_3$, Natronlauge, Platinkaliumcyanid, $(NH_2OH)HCl$, Cadaverin | über 1 : 1 500 |
| Chininchlorid, Terpinhydrat, Sozojodolzink, Piperidin, Chininhydrosulfat, Carbolsäure, Jod gel. in KJ | über 1 : 500 |
| Oxalsäure | über 1 : 250 |
| Kreosot, Thymol in alkohol. Lsgg. | |
| Urethan, Paraldehyd, Chloralhydrat, Na-Salicylat, Cineolsäure (Eukalyptol), $K_2CO_3$, $KHCO_3$, Creolin (PEARSON) | über 1 : 150 |
| Sozojodolnatrium, Creolin (ARTMANN), Ä. | unter 1 : 100 |
| Alkohol | 1 : 15 |

Die Verbb. des Hg mit org. Körpern aus der aromat. Reihe, welche man bis jetzt kennt, z. B. das carbolsaure u. salicylsaure Hg sind sehr wl. Präparate u. aus diesem Grunde für die Unterss. nicht geeignet. (DMW. **89**. 41—42. Berlin, Hyg. Inst. Sond. v. Vf.) PROSKAUER.

**A. Lübbert**, *Über Sozojodol.* In Fortsetzung seiner früheren Mitteilung (**90**. I. 50) thut Vf. in der vorliegenden Abhandlung dar, daſs die Sozojodolpräparate im Stande sind, die Entwickelung von Mikroorganismen in geeigneten Nährböden zu verhindern. Selbst reichlich entwickelte Vegetationen und Sporen werden vernichtet. Fäulnisflüssigkeiten (Milch, Hühnereiweiſs, mit Zucker versetzter Harn, Brotbrei) wurden durch 1 % Sozojodolquecksilber in wenigen Minuten sterilisiert; diese Menge machte stark eiweiſshaltige Substrate ebenso leicht keimfrei, wie eiweiſsfreie Nährmedien. Bei Ggw. von 5 % des freien Sozojodols waren die meisten Mikroorganismen schon innerhalb einiger Stunden getötet, obwohl in Eiweiſsnährböden Fällung eintrat. Schimmelpilze erhielten sich etwas länger fortpflanzungsfähig. Voluminösere Fällungen mit Eiweiſs geben das Zink- u. Natriumsalz, u. wenn auch unter dem Einfluſs von 5 % dieser Salze eine groſse Reihe Spaltpilze vernichtet wurden, so war doch eine Vernichtung aller Schimmelpilze nicht möglich bei Ggw. von Eiweiſs. War dagegen die Faulflüssigkeit derart, daſs eine gröſsere Menge des Sozojodolpräparates wirksam erhalten wurde (Zuckerharn), so konnten dem Zinksalze auch Schimmelpilze für die Dauer nicht widerstehen, während auch in diesem Falle das schwächer wirkende Natriumsalz sich Schimmelpilzen gegenüber machtlos zeigte. Günstiger stellten sich die Resultate, wenn es sich um die Vernichtung geringer, widerstandsfähiger Mikroben handelt, z. B. des Staphylok. aureus u. der Mehrzahl der pathogenen Spaltpilze in ihren vegetativen Formen. 1 % Sozojodolquecksilber u. 5 % des freien Sozojodols vernichteten den in feiner Verteilung suspendierten, orangefarbenen Eiterkokkus schon innerhalb der ersten fünf Minuten, das schwächer wirkende Zinkpräparat erst in einem Tage, und selbst aus den in 5 % Natriumsalzlsg. aufgeschwemmten Kokken waren nach zwei Tagen Kulturen nicht mehr aufzuzüchten. Sehr stark desinfizierde Wirkung besitzt das Sozojodolsilberammoniumsalz.

Subkutane Injektionen bei Kaninchen von 1145—1450 g Körpergewicht wurden bei Dosen von 0,01 des Hg-Salzes, 0,05 der Säure, des Zink- u. Natriumsalzes vertragen. Gröſsere Mengen des Hg-Präparates (1 g) in eine Schnittwunde gebracht, wirkt tötlich. Vom Magen aus gegeben, scheint das Salz von Hunden vertragen werden zu können. (FM. **7**. 881—89. Berlin.) PROSKAUER.

**Fr. Sanfelice**, *Bakteriologische Untersuchung des Meerwassers in der Nähe der Küste und entfernt von dieser.* Das Meerwasser des Golfes von Neapel enthält in der Nähe der Küste viele Mikroorganismen; mit der Entfernung von dieser nimmt der Reichtum sichtlich ab. Sie sind da am reichlichsten, wo gröſsere Abzugskanäle aus der Stadt ins Meer münden. Das Vorhandensein von Bakterien im Meere beschränkt sich also wesentlich auf die Nähe der Küste. Drei Kilometer entfernt ist das Meer fast bakterienfrei. Pathogene Bakterien wurden nicht gefunden (Estr. dal. Boll. Soc. Natur. in Napoli 1889; CBk. **7**. 27—28. 2/1. Bakter. Abtlg. der. zool. Station Neapel.) PROSKAUER.

**Heinr. Claessen**, *Über einen indigoblauen Farbstoff erzeugenden Bacillus aus Wasser.* Vf. fand im Spreewasser eine Kolonie, welche einen indigoblauen Farbstoff produzierte. Der Bacillus bildet ein schlankes, an den Enden abgerundetes Stäbchen, welches Eigenbewegung besitzt, mitunter auch zu zweien oder dreien u. in frischen Kulturen zu ganzen Packeten aneinander haftet. Der Bacillus scheint, wie Färbungen mit Gallusschreibtinte u. Carbolfuchsin ergaben, mit einer Protoplasmahülle umgeben zu sein. Der Farbstoff bildet sich auf Gelatine-, Agar- und Kartoffelkulturen am intensivsten. Derselbe ist in W., A., Chlf., $CS_2$ unl., wl. in kalter u. h. Natronlauge; er l. sich mit gelblich-brauner Farbe in h. konzentrierter $H_2SO_4$ u. mit indigo-

blauer Farbe in konzentrierter HCl. Zusatz von Ammoniak macht die Lsg. farblos. (CBk. **7**. 13—17. 2/1. Aachen. Hyg. Inst. Berl.) PROSKAUER.

**Stefan von Rátz**, *Über die schleimige Milch.* Vf. zieht aus den ausführlich mitgeteilten Resultaten anderer Forscher, sowie aus den seinigen die Folgerung, daſs schleimige Gärung der Milch nicht das Prod. eines bestimmten Mikroorganismus ist, sondern daſs es mehrere Mikroorganismen giebt, die im Stande sind, diese Umsetzung herbeizuführen. Die meisten Autoren halten die sog. schleimige und fadenziehende Milch für das Ergebnis eines Vorganges und glauben, daſs nach dem Intensitätsgrade des letzteren die eine oder die andere Veränderung entsteht. KLENZE ist der einzige, der behauptet hat (Käsereitechnik, Bremen 1884), daſs die fadenziehende oder lange und die schleimige Milch zwei ganz verschiedene Veränderungen sind, und daſs nur die äuſsere Ähnlichkeit der Milch dazu beigetragen hat, sie als eine aufzufassen. Die genauere Unters. der Milch ergiebt indes hochgradige Unterschiede. Vf. schlieſst sich für den von ihm beobachteten Fall dieser Auffassung an, obwohl das Untersuchungsmaterial nicht ausreicht, um sicher entscheiden zu können, ob die schleimige und fadenziehende Veränderung der Milch identisch sind. (ArTh. **16**. 100—12. Berlin. Pathol. Inst. der tierärztl. Hochschule.) SACHSSE.

**A. P. Fokker**, *Über die bakterienvernichtenden Eigenschaften der Milch.* Wie im Blute, so finden sich auch in der Milch bakterienvernichtende Substanzen vor, was Vf. aus der Thatsache folgern will, daſs sterilisierte Milch leichter gerinnt, als frische. Wenn man Ziegenmilch aseptisch in sterilisierte Gläser melkt, einen Teil derselben während einiger Minuten der Kochhitze aussetzt u. mit kleinsten Mengen reingezüchteter Milchsäurebacillen infiziert, so gerinnt die gekochte Milch regelmäſsig nach etwa 24 Stunden, während die frische wenigstens zwei, u., wenn nur ganz winzige Mengen von Bacillen eingeführt sind, sogar drei bis vier Tage erfordert, bevor Gerinnung erfolgt. Bei Plattenkulturen wird die nämliche Erscheinung beobachtet, wie beim Blute: es nimmt die Anzahl der aus der Milch wachsenden Kolonieen anfänglich ab. Andere Versuche zeigten, daſs eine kurzdauernde Erhitzung der Milch nicht immer die pilzvernichtende Substanz zerstört; daſs dieselbe aber durch eine längere Erhitzung, sogar auf 70°, zerstört wird, das folgt aus der Thatsache, daſs sterilisierte u. durch einstündige Erhitzung auf 70° während fünf oder sechs Tagen pasteurisierte Milch nach Impfung mit nur wenig Milchsäurepilzen schon innerhalb 24 Stunden gerinnt. (FM. **8**. 7—8. 1/1. Groningen.) PROSKAUER.

**Perroncito**, *Sind die Hyposulfite gute Antiseptica?* Kulturen von Hühnercholera, welche 24 Std. lang mit 25 u. 50 pro Mille Lsgg. von Natriumhyposulfit in Berührung gewesen waren, waren nach dieser Zeit noch nicht in ihrer Virulenz geschwächt. Vf. schreibt den Hyposulfiten überhaupt antiseptische Eigenschaften nicht zu. (ACF. **10**. 187; JPCh. [5.] **21**. 33. 1/1.) PROSKAUER.

**R. Pfeiffer**, *Über den Vibrio Metschnikoff und sein Verhältnis zur Cholera asiatica.* GAMALEIA (AJP. **88**. 482. 552) hat über den von ihm Vibrio Metschnikoff benannten Bacillus sehr weitgehende Analogien, sowohl im morphologischen, als biologischen Verhalten zwischen diesem Mikroorganismus u. dem KOCH'schen Kommabacillus behauptet, so daſs jede Schranke zwischen beiden Spezies sich zu verwischen schien. Da der Vibrio Metschnikoff in Europa vorkommen soll u. auch in eine nahe Beziehung zu der sporadischen Form der Cholera nostras gebracht wurde, so würde die diagnostische Bedeutung der Cholerabacillen eine wesentliche Einschränkung erfahren müssen, vorausgesetzt, daſs die von GAMALEIA behaupteten Thatsachen sich bestätigten. Vf. hat somit eine Nachprüfung der Ergebnisse des russischen Forschers als nötig erachtet, welche ergab, daſs Cholera asiatica u. Vibrio Metschnikoff morphologisch, besonders aber durch die Form ihrer Kolonieen in Gelatineplatten unterschieden sind. Beide Spezies geben unter gleichen Verhältnissen die Choleraroreaktion, trotzdem ist es leicht, beide Mikroorganismenarten zu unterscheiden, da der

Vibrio Metschnikoff für Tauben ganz aufserordentlich pathogen ist, während Vibrio Koch für diese Tiere so gut wie gar keine Virulenz besitzt. Es ist möglich, Meerschweinchen und Tauben gegen Vibrio Metschnikoff zu immunisieren, wogegen eine wechselseitige Immunität der mit Vibrio Metschnikoff vorgeimpften Tiere gegen Cholera asiatica und umgekehrt nicht besteht. (ZH. 7. 347—62. Berlin. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

## Mineralogische und geologische Chemie.

**A. Belar**, *Über Aurichalcit und künstliches Zinkcarbonat.* (Mit 13 Holzschnitten.) Der Name Aurichalcit wurde ursprünglich von TH. BÖTTGER dem Vorkommen von Loktewskoi am Altai als einem Kupferzinkhydrocarbonat gegeben, während DELESSE in diesem und anderen Vorkommen einen Kalkgehalt gefunden zu haben glaubte und für diese Verbindung den neuen Namen *Buratit* einführte. Zunächst giebt nun der Vf. folgende Analysen, um zu zeigen, dafs es sich bei keinem dieser Vorkommnisse um einen Kalkgehalt handelt, sondern alle sich der Formel $H_6(CuZn)_4CO_9 = CuCO_3 + Zn_3(HO)_6$ unterordnen.

1. und 2. Moravicza. — 3. Campiglia. — 4. Sardinien. — 5. Werte der Formel.

| | CuO | ZnO | FeO | $CO_2$ | $H_2O$ | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 20,39 | 54,70 | — | 11,38 | 13,53 | 100 |
| 2. | 21,43 | 53,57 | — | 26,78 | | 101,78 |
| 3. | 20,20 | 55,51 | — | 26,50 | | 102,21 |
| 4. | 15,58 | 58,72 | 2,17 | 22,97 | | 99,44 |
| 5. | 18,91 | 57,79 | — | 10,46 | 12,84 | 100. |

Ferner kamen grüne traubige und kugelige Aggregate von Moravicza zur Untersuchung, deren Unterlage Kalk ist, wodurch sich der hohe Kalkgehalt erklärt:

| $SiO_2$ | $Fe_2O_3$ | CaO | CuO | ZnO | Glühv. | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 6,48 | 3,37 | 29,04 | 6,13 | 25,12 | 30,34 | 100,48 |
| 7,05 | 2,25 | 28,89 | 6,63 | 25,24 | 29,25 | 99,31. |

Mit Berücksichtigung der für das reine Material gewonnenen Resultate berechnet der Vf. daraus ein Gemenge von 13% Aurichalcit mit 52% Kalkspat, 26% Kieselzink, 5% Malachit und 4% Brauneisen. Die Analyse des mit vorkommenden Kalkspats ergab 0,49% $Fe_2O_3$ und MgO, 57,05% CaO und 43,54% Glühverlust. — Zur krystallographischen Unters. ist blofs das Moraviczer Vorkommen und auch dieses nur unvollkommen geeignet. Die strahlig angeordneten Blättchen besitzen eine als 010 gedeutete Spaltbarkeit und sind unter anderem domatisch begrenzt, was unter Annahme von ac = 90° zu dem partiellen Axenverhältnis $a:b:c = 1:x:0{,}7208$ führt. — Versuche, durch künstliche Darstellung ein auch krystallographisch brauchbares Material zu gewinnen, gelangen nicht. Die mit Aurichalcit, Malachit und Zinkblüte unter Einwirkung von Ammoniumcarbonat und überschüssigem Ammoniak sich ergebenden Prodd. enthielten höchstens 7,35% CuO; dagegen wurden meſsbare Krystalle von *Zinkhydrocarbonat* erhalten, merkwürdiger Weise besser aus Lsg., welche 25% Malachit enthielten, als aus solchen von reinem Zinkcarbonat in kohlensaurem Ammonium. Die Messung der von 010. 110. 111. 101. 100 begrenzten Krystalle führte unter Annahme von ac = 90° zu $a:b:c = 0{,}8316:1:0{,}5994$. Die Analyse dieses Kunstprod. ergab, verglichen mit den Werten der Formel $ZnCO_3 + H_2O$: 29,31% $CO_2$ (ber. 30,77%), 11,78% $H_2O$ (ber. 12,59%) und 57,98% ZnO (ber. 56,64%), Summe = 99,07. (ZKr. 17. 113—27. 25/10. [1/5.] 89. Wien. Min. Mus. d. Univ.) NIES.

**A. Cederström**, *Pseudobrookit in grofsen Krystallen von Havredal, Bamle, Norwegen.* Eingebettet in zu Apatit umgewandeltem Kjerulfin, fanden sich neuerdings an genanntem Orte mehr als 50 mm lange und gegen 8 mm breite Krystalle von

Pseudobrookit vor. Die rhombischen Formen waren 100, 210, 103, 010. Die Analyse ergab keinen Magnesiumgehalt und liefs sich auf die einfache Formel $2Fe_2O_3.3TiO_2$ beziehen: 56,42% $Fe_2O_3$ (ber. 56,54%) und 44,26% $TiO_2$ (ber. 43,46%), Summe = 100,68. D. 4,390. Der Vf. ist geneigt, dem *Brookit* im Hinblick auf seinen Gehalt an $Fe_2O_3$ und mit Rücksicht auf den Umstand, dafs er beim Glühen im Sauerstoff an Gewicht zunimmt, die dem Pseudobrookit entsprechende Formel $2Ti_2O_3.3TiO_2$ zu geben. (ZKr. **17**. 133—36. 25/10. [1/7.] 89. Stockholm. Min. Inst. d. Hochschule.) NIES.

**A. Hamberg**, *Über krystallisiertes Blei von der Grube Harstigen bei Pajsberg in Wermland nebst Bemerkungen über die Paragenesis der begleitenden Mineralien.* (Mit 6 Holzschnitten.) Neben den bekannten Vorkommnissen von gediegenem Blei in Platten und ästigen oder drahtförmigen Partien auf den Gruben von Harstigen, Pajsberg und Långban ist auf erster Grube im August 1888 auch solches in schön entwickelten Krystallen vorgekommen. Frisch den Hohlräumen, welche nur teilweise mit Kalkspat gefüllt sind, entnommen, sind die Krystalle silberglänzend und zu Messungen vermittels des Reflexionsgonometers wohl geeignet, können durch einen Firnisüberzug auch einige Zeit in diesem Zustande erhalten werden, während sie sich an feuchter Luft schnell mit einer Haut überziehen. An Formen wurden 111, 100, 110, 211, 551 und 410 beobachtet. Die drei erstgenannten Formen sind häufig, auch das für das ganze tesserale System neue Triasoktaëder 551 nicht selten. Dagegen wurde 211 nur wenig, 410 blofs einmal beobachtet. Der Typus wird teils durch 111 (hier der gröfste der aufgefundenen Krystalle, 3 g schwer), teils durch 110, teils durch 551 bestimmt, auch sogenannte Mittelkrystalle werden als vorkommend angegeben (die beigegebene Abbildung zeigt freilich keinen vollkommenen Ausgleich beider Gestalten, sondern noch ein Vorherrschen des Oktaëders. D. Ref.). Endlich sind besonders gut entwickelte Krystalle Kombinationen von 110 und 211 im Gleichgewicht. Zwillingsbildung wurde mit einer Oktaëderfläche als Zwillingsebene beobachtet, ferner tafelförmige Aggregate durch Verwachsung kleiner Krystalle in paralleler Stellung entstanden. Nach der chemischen Untersuchung ist das Blei sehr rein (99,71%), womit auch die D. stimmt, welche im Mittel zu 11,372 gefunden wurde. Während das Blei an verschiedenen Orten der Grube Harstigen vorkommt, sind die krystallisierten Varietäten auf eine einige Meter grofse, gang- oder laccolithenförmige Partie, welche aus Magneteisen und Mangansilikaten (Granat, Schefferit, Manganophyll, Richterit und Rhodonit) besteht, beschränkt. Um diese Partie, welcher der Vf. eine vulkanische Entstehung zuzuschreiben geneigt ist, treten die kalkigen, Hausmannit führenden Gesteine in deutlichen Schichten auf. Auf Sprüngen, Spalten und Hohlräumen dieser Mangansilikate kommt nun eine Mehrzahl seltener Mineralien vor, für welche drei Bildungsperioden nach ihrem paragenetischen Vorkommen unterschieden werden. Der ältesten gehören die wasserfreien Mangansilikate an: Eisenschefferit, Granat, Rhodonit, Tephroit, Richterit, Manganvesuvian und Harstigit (rhombisches Mineral der Formel $R_{12}^{II}R_7^{I}Al_2Si_{10}O_{40}$, worin $R^{II}$ = Ca, Mn, Mg; $R^{I}$ = K, Na ist). Ferner gehören dieser ältesten Periode Eisenglanz und Monimolit, $Pb_3Sb_2O_8$, an. Zur zweiten Bildungsperiode gehören aufser Schwerspat und Kalkspat die amorphen wasserhaltigen Mangani- und Managanosilikate (Stratopeït, Neotokit); ferner die krystallinischen Mineralien Karyopilit ($4MnO.3SiO_2.3H_2O$) und Inesit ($2MnO.2SiO_2.H_2O$), sowie endlich das Arseniat Hedyphan ($ClPb_5As_3O_{12}$), das Arsenit Ekdemit (Heliophyllit, $Cl_3Pb_{10}As_4O_{15}$), Ochrolith (die dem Ekdemit entsprechende Verbindung des Antimons), gediegen Blei, Barysilit ($3PbO.2SiO_2$), Hornblende, Bleiglanz und Eisenglanz, so zwar, dafs das Blei zu den jüngsten Körpern der Gruppe gehört. Die jüngste Periode wird dargestellt von den Arseniaten Brandtit [$CaMn(O_2AsO)_2 + 2H_2O$], Sarkinit [$(HO)Mn_2^{II}(O_2AsO)$] und Flinkit [$(OH)_4Mn_2^{II}Mn^{III}(O_2AsO)$], ferner kleinen Mengen von Weifsbleierz und Bleiglanz; auch scheinen die Schwerspat- und Kalkspatkrystalle

einer Fortwachsung in dieser Periode unterworfen gewesen zu sein. Nach der Ansicht des Vf. sind übrigens auch diese Prod. der jüngsten Bildungsperiode durchaus abgeschlossen und nicht als solche der Jetztzeit zu betrachten, als solches ist vielmehr höchstens ein häufig vorkommender Manganocalcit anzusehen. — Als Ursache der Reduktion des Bleis nimmt der Vf. die Umwandelung von Arseniten in Arseniate an, indem er namentlich auf die oft zu beobachtende Umwandelung des Ekdemits hinweist: der, wenn frisch, schwefelgelbe Ekdemit wird ganz gewöhnlich bleigrau, eine Färbung, welche, wie sich selbst mit unbewaffnetem Auge leicht erkennen läfst, auf die Beimengung fein verteilten metallischen Bleis zurückzuführen ist. Der Versuch, durch Erhitzen einer Mischung von arseniger Säure oder von Arseniaten (Arseniten? D. Ref.) mit Bleioxyd oder Chlorblei in Gegenwart von W. Blei zu gewinnen, mifslang. (ZKr. **17**. 253—63. 31/12. 89. Stockholm. Min. Inst. d. Hochsch.) NIES.

**L. Fletcher**, *Über Percylith, Caracolit und ein Bleioxychlorid (Daviesit) von der Mina Beatriz, Sierra Gorda, Atacama.* (Mit 1 Tafel.) Der Fundort, die Sierra Gorda, ist zwischen den Buchten von Mejillones und Caracoles, etwa 32—48 km von letzterer gelegen. Die Mineralassociation läfst auf *Bleiglanz* derben *Bleivitriol*, *Bindheimit* (Bleiantimonat), *Chromblei*, *Molybdänblei* (in Krystallen der Kombination 011. 001. 111, welche gemessen und abgebildet wurden), krystallisiertes *Chlorsilber*, krystallinisches *Jodsilber*, *Chrysokolla*, *Kupferlasur*, *Quarz* (sowohl in kleinen Krystallen als derb, einen pulverförmigen Körper, welcher auf Natriumsulfat reagiert, *Brauneisen*, *Kalkspat* und *Gips* erkennen. Himmelblaue Krystalle von Rhombendodekaëder, Oktaëder und Würfel, bald mit Vorherrschen des ersteren, bald des letzteren gebildet, wurden nach dem Ausfall der qualitativen Analyse mit *Percylith* identifiziert. Farblose oder grünlich gefärbte, anscheinend hexagonale Krystalle sind vermutlich mit WEBSKY's *Caracolit* identisch. WEBSKY gab demselben die Formel $2Na_2SO_4.PbCl_2.PbO.H_2O$, während FLETCHER ebensowohl als SANDBERGER ihn wasserfrei fanden, letzterer es zudem wahrscheinlich gemacht hat, dafs der *Caracolit* WEBSKY's nicht von Caracoli, sondern eben von der Sierra Gorda stammt (C. **87**. 1440). Die Hexagonalität der Krystalle scheint, wie schon WEBSKY annahm, auf einer durch Zwillingsbildung hervorgebrachten Täuschung zu beruhen, ähnlich, wie nach einigen Autoren die ihnen sehr ähnlichen Mimetesitkrystalle auch als optisch zweiaxige reagieren. Endlich wurden farblose, weniger als 1 mm grofse Kryställchen von Glas- bis Diamantglanz gemessen und als rhombisch mit den Axenelementen $a:b:c = 1{,}2594:1:0{,}6018$ bestimmt. Sehr mannigfaltig durchgeführte qualitative Unterss. machen es höchst wahrscheinlich, dafs man es mit einem Bleioxychlorid zu thun hat, welches aber nicht mit einem der schon bekannten: Matlockit ($PbCl_2.PbO$), Laurionit ($PbCl_2.PbO.H_2O$) und Mendipit ($PbCl_2.2\,PbO$) identisch ist, und ebensowenig mit VOM RATH's Fiedlerit, für welchen keine Formel angegeben wird. In anbetracht dieser vermutlichen Selbständigkeit der Spezies führt der Vf. den Namen *Daviesit* ein. (MMag. **8**. 171—80. 1/5. [22/1.*] 89. London. Sil. [3] **38**. 250.) NIES.

**J. D. Hawkins**, *Über Mennige von Leadville.* Die Stufe stammt von der Rock Mine aus einer Kontaktzone zwischen Porphyr und Kalkstein und enthält Weifsbleierz und Bleiglanz beigemengt, welche beide Bleierze, letzteres allerdings nur in unbedeutenden Mengen, auch sonst auf der Grube vorkommen. Aus dieser innigen Mengung mit Schwefelblei, sowie aus dem Umstande, dafs die Mennige die hexaedrische Spaltbarkeit des Bleiglanzes erkennen läfst, schliefst der Vf. auf eine Pseudomorphose nach Bleiglanz. Zur Analyse wurde die rote Mennige sorgsamst ausgelesen. Der Gehalt an Vanadin ist zweifellos auf Vanadinit, der auch zu Leadville vorkommt, zurückzuführen.

| $Pb_3O_4$ | $Fe_2O_3$ | $V_2O_5$ | $SiO_2$[1] | $Al_2O_3$[1]$Fe_2O_3$[1] | CaO[1] | PbS[1] | Summe | D. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 91,39 | 0,80 | 0,52 | 2,00 | 0,41 | 0,28 | 5,08 | 100,48 | 4,59. |

[1] Unlöslich. (Sil. [3] **39**. 42—43. 1/1. Lab. der Globe Smelting and Refining Co.) NIES.

**A. H. Church**, *Notiz über den Hydrophan aus Colorado.* Die Arbeit bezieht sich auf Kontrolluntersuchungen über die Aufnahme von W. durch den Hydrophan von Colorado, über welchen KUNZ (C. **88**. 415) die Mitteilung gemacht hatte, daſs er mehr denn sein eigenes Volum an W. verschlucken könnte. Der Vf. fand, daſs 0,578 g Opal 0,276 g W. absorbierten; das entspricht einem Zuwachs von 47,75% zu 100 Opal, oder in 100 Teilen vollgesogenen Opals sind 32,43% W. enthalten. Zur richtigen Bestimmung der Volume bediente sich der Vf. einer anderen Methode als KUNZ: er bestimmte das durch den trockenen und den feuchten Hydrophan verdrängte Quecksilber und fand, daſs der trockene Opal samt der in seinen Poren enthaltenen Luft eine D. = 1,06 hat, so daſs die oben als zum Experiment verwandt angegebenen 0,578 g 0,546 ccm entsprechen. Da diese nun 0,276 g = 0,276 ccm W. aufnehmen, so entspricht die absorbierende Kraft des Hydrophans 505‰ oder in runder Zahl der Hälfte seines eigenen Volums. Noch wird die D. der Opalsubstanz berechnet, frei gedacht von eingeschlossener Luft, im Gegensatz zu dem durch die Verdrängung an Quecksilber gefundenen Wert. Dieser korrigierte Wert der D. ergab sich zu 2,14. (MMag. **8**. 181. 1/5. [22/1.*] 89.) NIES.

**G. T. Prior**, *Notiz über einen neuen Fundort von Connellit.* Das Mineral, dessen Identität mit Connellit durch eine qualitative Analyse nachgewiesen wurde, findet sich mit Malachit und Quarz auf Kupferglanz aufsitzend, in radialstrahligen Aggregaten im Namaqualand, Südafrika. (MMag. **8**. 182. 1/5. [22/1.*] 89.) NIES.

**R. H. Solly**, *Pseudomorphosen von Roteisen nach Eisenkies. Mit einer Analyse von A. Hutchinson.* Die erbsengroſsen Pseudomorphosen bestehen aus Würfeln mit der bekannten Streifung, mitunter auch mit deutlichen Flächen des Pentagondodekaeders und kommen in kalkigen Schiefern im nördlichsten Teile von Saltern Cove, Torquay, vor. Hinsichtlich ihrer Bildung erinnert der Vf. daran, daſs die gröſsere Häufigkeit der Pseudomorphosen von Brauneisen nach Eisenkies für die BISCHOF'sche Ansicht spricht, daſs sich erst aus diesen die Roteisenpseudomorphosen durch Enthydratisierung gebildet haben, wie denn auch ROSENBUSCH in denen von San Joad' Ypanema, Brasilien, einen Kern von Brauneisen beobachtete. Andererseits schlägt Calciumcarbonat aus Eisenchlorid rotes Eisenoxyd nieder. Die Analyse ergab:

| $Fe_2O_3$ | $FeS_2$ | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $CaCO_3$ | $H_2O$ | Summe | $D^{15}_{15}$. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 85,29 | 1,78 | 4,29 | 3,18 | 5,37 | 0,71 | 100,62 | 4,52—4,59. |

(MMag. **8**. 183—85. 1/5. [22/7.*] 89.) NIES.

**T. M. Mac Kenny Hughes**, *Über die Art des Vorkommens des sogenannten Beekits.* Mit dem Namen *Beekit* (fälschlich wohl auch *Beckit* genannt) hat man ein Vorkommen von Chalcedon in traubenförmigen Partien und konzentrischen Ringen genannt, welcher sich auf angewitterten Fragmenten eines Kalksteins in dem zu dem New-Red gehörigen breccienartigen Konglomeraten an der Meeresküste im südlichen Devonshire vorfindet. Der häufig zu lesenden Angabe, daſs es sich um eine Versteinerungsform von Conchylien und Korallen handele, widerspricht der Vf., indem er nachweist, daſs bald versteinerungsfreie, bald versteinerungsführende Kalksteinfragmente den Beekit enthalten. Dagegen scheint allerdings in so fern ein Zusammenhang mit Organismen stattzufinden, als es meist stark bituminöse Kalke sind, welche dieser eigentümlichen Verkieselung unterliegen. Des näheren konstatiert der Vf., daſs sich die Lage der Chalcedonringe stets in einer gewissen Tiefe unter der Oberfläche der Kalksteinfragmente vorfindet und erst dann zum Vorschein kommt, wenn die bedeckende dünne Kalksteinlage durch die Atmosphärilien entfernt worden ist. Der typischste, aber seltene Zustand ist der, daſs auch die inneren unter der Chalcedonhaut befindlichen Kalkschichten bis auf einen kleinen erdigen Rest verschwunden sind; es entstehen dann sehr leichte, dünnwandige Klappersteine. Noch tritt der Vf. der Auffassung entgegen, als ob es sich bei den ringförmigen Aggregaten um durch Abreibung entstandene Querschnitte kugelförmiger Aggregate handeln könnte:

die Kalksteinfragmente sind meist eckig und offenbar nur wenig abgerollt. Als vermutliche Quelle der Kieselsäure werden die in den Konglomeraten vorkommenden Granitfragmente mit in der Kaolisierung begriffenen Feldspaten bezeichnet. Nicht unwahrscheinlich erscheint es dem Vf., dafs ein solcher metasomatischer Prozefs des Ersatzes von Kalk durch Kieselsäure ganze Schichten und Schichtsysteme ergriffen haben kann, wodurch sich ihm das Fehlen von Kalkschichten und das Auftreten von kieseligen Lagen in Formationen erklärt, deren Reichtum an Fossilien eigentlich die massenhafte Ablagerung kalkigen Materials erwarten liefs. (MMag. 8. 265—71. 1/10. [7/5.*] 89. Cambridge.) NIES.

**R. H. Solly**, *Über Struvit.* Der Vf. konstatierte durch Messungen und durch optische Unters. die Identität kleiner Krystalle, welche ROBINSON bei Gelegenheit der Zucht von Mikroorganismen auf Nährgelatine und Agar-Agar erhalten hatte, mit *Struvit*, eine Bestimmung, welche nachträglich auch durch eine qualitative Analyse bestätigt wurde. Als neu wurden die Flächen 120 und 510 aufgefunden. (MMag. 8. 279—80. 1/10. [25/6.*] 89. Cambridge.) NIES.

**W. P. Blake**, *Mineralogische Notizen.* 1. *Thenardit und seine Begleiter aus dem Thale des Verde Flusses, Arizona.* Die Sulfatablagerung liegt nahe dem Militärposten „Camp Verde" und wurde von den Bewohnern der Gegend schon seit lange dem Abbau unterworfen als ein Surrogat für Viehsalz. Sie bedeckt mehrere acres (1 acre gleich 40,5 Ar) und wird auf mindestens 15—18 m Mächtigkeit geschätzt. Die äufsere Form sind abgerundete Hügel mit weifsen Effloreszenzen an den Abhängen u. einem grünlichen und gelben Thon am Fufse und auf dem Gipfel. Grobkrystallinischer *Thenardit* bildet die Hauptmasse. Er ist so hart, dafs bei seiner Gewinnung Sprengarbeit in Anwendung kommen mufs; zum Teil ist er sehr rein, zum Teil mit einem grünlichen Thon gemengt. — *Glaubersalz* kommt teils im Hangenden des Thenardits vor, teils durchdringt es in Adern denselben; auch bildet es die krustenartigen Effloreszenzen, welche die ganze Ablagerung umgeben. — *Steinsalz* kommt nicht in geschlossenen Lagern, sondern in einzelnen, bis 5 cm grofsen krystallinischen Stücken in unregelmäfsiger Verteilung, mitunter schön blau gefärbt vor. — *Glauberit* bildet bis 25 zu 6 mm grofse Krystalle, durch das Zusammenvorkommen der Hemigrundpyramide und der Basis von rhomboedrischem Typus, übrigens mitunter namentlich durch sonstige Pyramiden flächenreich. Der Hauptsache nach an einen grünen Thon in den tieferen Partien des Lagers gebunden, kommt er in vereinzelten Stücken auch im derben Thenardit, ja selbst im Steinsalz vor. Flüssigkeitseinschlüsse mit Gasblasen sind häufig in ihm. — *Pseudomorphosen von Kalkspat nach Glauberit* wittern häufig in mannigfaltigen Aggregatsformen aus den Glauberit führenden Schichten aus. — 2. *Bournonit*, den ersten, welcher aus den Vereinigten Staaten angegeben wird, beschreibt der Vf. in schönen, flächenreichen Krystallen von der Boggs Mine, Big Bug, Distrikt Yavapai County, Arizona, wo er mit Eisenkies, Kupferkies, Zinnblende und Bleiglanz bricht. (Sil. [3.] **39**. 43—45. 1/1.) NIES.

**J. D. Hawkins** und **E. N Hawkins**, *Plattnerit von Idaho.* Neue Analysen des Schwerbleierzes von Idaho (**89**. II. 479) ergaben:

| $PbO_2$ | ZnO | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | Summe | D. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 90,99 | 0,07 | 2,68 | 0,28 | 5,69 | 99,71 | 7,25 |
| 91,03 | 0,07 | 3,00 | | 5,86 | 99,96 | — |

Die gröfste Differenz gegen WHEELER's Angaben liegt in der Bestimmung der D., doch plaidieren die Vff. für die Richtigkeit ihrer Wägung im Hinweis auf die D. des Bleioxyds (Massicot), = 8,0, hinter welcher die neue Bestimmung der D. etwas zurückbleibt, ein Verhältnis, welches naturgemäfser erscheint, als WHEELER's Behauptung, nach welcher die höher oxydierte Verb. das Oxyd an D. übertreffen soll. Als Fundort geben die Vff. die Grube „As you like" bei Wallace, Shoshone County,

Idaho, an, wo sich das Mineral 30 m unter Tag als Ader in einem quarzigen Felsen vorfand. Da auf der Grube Blei sonst nur in der Form von Bleiglanz auftritt, so nehmen die Vff. eine Herausbildung aus dieser Verb. an. (Sil. **18**. 165—66. 1/8. 89. Ort? Lab. der Globe Smelting and Refining Company.) NIES.

**J. B. Mackintosh**, *Notiz über einige natürliche Eisensulfate aus Chile.* (Vgl. LINCK **89**. I. 140.) 1—3. *Coquimbit*: 1. amethystfarben, durchsichtig, krystallinisch; 2. amethystfarben, durchscheinend, derb; 3. weifs, undurchsichtig, derb. Alle drei Analysen führen zur Formel $Fe_2O_3.3SO_3.9H_2O$. Die am wenigsten durchsichtige Varietät ist die an Eisen reichste und an Thonerde ärmste. — 4. *Copiapit*, gelb, derb; Formel: $91(2Fe_2O_3.5SO_3.18H_2O) + 22(FeSO_4.H_2O) + 5(Na_2SO_4.H_2O)$. — 5. *Römerit*, braun, krystallinisch; Formel: $FeO.Fe_2O_3.4SO_4.13{,}7H_2O$ (TSCHERMAK giebt $12H_2O$, LINCK $15H_2O$ an). — 6. *Amarantit* (FRENZEL **88**. 492), rot, krystallinisch mit Copiapit vergesellschaftet; Formel: $Fe_2O_3.2SO_3.7H_2O$. — 7. Ein orangefarbenes, pulveriges Mineral kommt mit Copiapit und Amarantit vor und ist mit dem letzteren auch chemisch nahe verwandt (Formel: $Fe_2O_3.2SO_3.4H_2O$), hebt sich aber doch so scharf ohne jeden Übergang von demselben ab, dafs der Vf. kein Prod. der Enthydratisation des Amarantits annehmen möchte. — 8. *Ferronatrit* nennt der Vf. weifslichgrüne, dem Wawellit ähnliche Aggregate, welche mit Copiapit und Coquimbit vorkommen. Die Analyse führt zu der Formel $3Na_2O.Fe_2O_3.6SO_3.6H_2O$. Etwas verwandt mit Sideronatrit ($Na_2O.Fe_2O_3.3SO_3.6H_2O$), Urusit ($2Na_2O.Fe_2O_3.4SO_4.8H_2O$) und Bartholomit ($2Na_2O.Fe_2O_3.4SO_4.2H_2O$), unterscheidet es sich doch von diesen basischen Salzen als neutrales und durch seine Löslichkeit in W. Dagegen ist es mit dem *Kröhnkit* (DARAPSKY **89**. II. 163) vergleichbar, wenn man die Formel desselben verdreifacht: $3Na_2O.3CuO.6SO_3.2H_2O$. — 9—11. Weifse, pulverige Massen, vermutlich Zersetzungsprodd., aber doch, wie es scheint, auf feste Formeln beziehbar:

$$9 = 4FeO.Fe_2O_3.6SO_3.19H_2O,$$

$$10 = (428FeSO_4.H_2O) + 71Na_2SO_4 + 40(2Fe_2O_3.5SO_3.4H_2O),$$

$$11 = (487FeSO_4.H_2O) + 5Na_2SO_4 + 16(2Fe_2O_3.5SO_3.18H_2O).$$

| | $SO_3$ | $Fe_2O_3$ | FeO | $Al_2O_3$ | $Na_2O$ | $H_2O$ | Unl. | Summe | D. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 43,40 | 22,17 | 4,39 | 4,39 | 0,25 | 29,79[1] | — | 100 | 2,07 |
| 2. | 42,90 | 26,10 | — | 1,65 | 0,27 | 29,08[1] | — | 100 | 2,086 |
| 3. | 42,32 | 28,10 | — | 0,91 | — | 28,67[1] | — | 100 | n.bst. |
| 4. | 39,03 | 29,16 | 1,56 | — | 0,31 | 29,94[1] | — | 100 | 2,118 |
| 5. | 40,19 | 19,40 | 9,52 | — | 0,14 | 30,85 | — | 100 | 2,15 |
| 6. | 36,15 | 35,69 | — | 0,21 | 0,51 | 27,44[1] | — | 100 | 2,005 |
| 7. | 41,24 | 41,22 | — | — | — | 17,54[1] | — | 100 | n.bst. |
| 8. | 50,25 | 17,23 | — | 0,43 | 18,34 | 11,14 | 2,00 | 99,79[2] | n.bst. |
| 9. | 38,00 | 12,16 | 22,51 | — | 0,58 | 26,75[2] | — | 100 | n.bst. |
| 10. | 47,90 | 5,64 | 30,81 | 0,65 | 4,42 | 10,58[1] | — | 100 | n.bst. |
| 11. | 45,61 | 5,14 | 35,05 | — | 0,33 | 13,87[1] | 100 | 100 | n.bst. |

[1] Aus der Differenz best. — [2] Einschliefslich 0,40% $K_2O$. — In Nr. 1 und 2 Spuren von CaO und MgO.

(Sil. [3.] **38**. 242—45. 1/9. 89.) NIES.

**W. F. Hillebrand**, *Notiz über die Zusammensetzung des Uraninits (Uranpecherz).* Der Vf. erhielt bei einer Reihe von Proben verschiedener Fundorte die eigentümliche Rk., dafs sich beim Auflösen in Säuren (gleichgültig ob Schwefel-, Flufs- oder Salzsäure) 2—3% eines Gases entwickelten, welches sich spektroskopisch und eudiometrisch als Stickstoff bestimmen liefs. Beim Erhitzen wurde das Gas nur teilweise entfernt. Ferner fand der Vf., dafs alle Proben von Uranpecherz mit einziger Ausnahme des böhmischen, Thonerde in nicht unbedeutenden Mengen enthielten; einmal konnte auch Zirkonerde nachgewiesen werden. (Sil. [3.] **38**. 329. 1/10. [11/9.] 89. Washington. Lab. der geol. Landesauf. d. Ver. St.) NIES.

**G. A. König**, *Mineralien von Franklin, New-Jersey.* In Ergänzung einer Arbeit, über welche (**89.** II. 888) referiert wurde, sei der Notiz entnommen, daſs für das dort erwähnte Nickelzinksilikat der Name *Desaulesit* (nach Grubendirektor De Saules) eingeführt und die Formel $(Ni.Zn.Fe)SiO_3 + 1{,}5H_2O$ angenommen wird. Als *Tephrowillemit* bezeichnet der Vf. einen manganhaltigen Willemit mit 10,04% MnO neben 60,01% ZnO. (Sil. [3.] **38.** 329. 1/10. 89.) Nies.

**A. Lacroix**, *Michelleyyt, ein monoklines Bariumsulfat.* (Sil. [3.] **38.** 249—50. 1/9. 89. — C. **89**. II. 164.) Nies.

**A. Hamberg**, *Flinkit.* (Sil. [3.] **38.** 250. 1/9. 89. — C. **89**. II. 477.) Nies.

**L. J. Igelström**, *Anthochroit und Pleonektit.* (Sil. [3.] **38.** 250—51. 1/9. 89. — C. **89**. II. 891—92.) Nies.

**G. A. König**, *Mazapilit.* (Sil. [3.] **38.** 252. 1/9. 89. — C. **89**. II. 888.) Nies.

**H. A. Miers**, *Beiträge zur Kenntnis des Pyrargyrits und Proustits. Mit Analysen von G. T. Prior.* (Mit 2 Tafeln und 1 Holzschnitt.) (ZKr. **15**. 129—93. 1/3. 89. — C. **88**. 1581.) Nies.

**E. S. Dana** und **H. L. Wells**, *Berylionit, ein neues Berylliumphosphat.* (Mit 1 Tafel.) (ZKr. **15**. 275—84. 1/3. 89. — C. **89**. I. 141.) Nies.

**H. L. Wells**, *Sperrylith, ein neues Mineral.* (ZKr. **15**. 284—85—89. 1/3. 89. — C. **89**. I. 141.) Nies.

**S. L. Penfield**, *Die Krystallform des Sperrylithe.* (ZKr. **15**. 290—92. 1/3. 89. — C. **89**. I. 303.) Nies.

**W. E. Hidden** und **J. B. Mackintosh**, *Sulfohalit, ein neues Natriumsulfatchlorid.* (ZKr. **15**. 294—95. 1/3. 89. — C. **89**. I. 139.) Nies.

**W. E. Hidden** und **J. B. Mackintosh**, *Auerlith, ein neues Thoriummineral.* (ZKr. **15**. 295—97. 1/3. 89. — C. **89**. I. 139.) Nies.

**C. Vrba**, *Mineralogische Notizen.* (Mit einer Tafel.) *Bertrandit von Pisek.* Scharizer's Bestimmung des Minerals (**88.** 674) wird bestätigt, das Krystallsystem aber in Übereinstimmung mit Bertrand, Des Cloizeaux und Penfield (**88.** 1218) als rhombisch angenommen. Eine groſse Ähnlichkeit der Formen mit denen des Kieselzinks kommt besonders zur Geltung, wenn man den Bertranditkrystallen einmal eine von der gewöhnlich angenommenen abweichende Stellung giebt, indem man die c-Axe mit der b-Axe vertauscht (vgl. Vrba **90.** I. 55) und sodann die a-Axe auf $^2/_3$, die c-Axe auf $^1/_4$ verkürzt. Man erhält dann:

| | a : b : c |
|---|---|
| Bertrandit (Vrba) | 0,7191 : 1 : 0,4206; |
| Bertrandit (Penfield) | 0,7210 : 1 : 0,4200; |
| Kieselzink | 0,7835 : 1 : 0,4778. |

Eine von K. Preis ausgeführte Analyse des Piseker Vorkommens (Nr. 1) führt in guter Übereinstimmung mit den Unterss. des Bertrandits anderer Fundorte zu der Formel $H_2Be_4Si_2O_9$ (Nr. 2), während allerdings die oben erwähnte Übereinstimmung der Formen mit denen des Kieselzinks, sowie die Isomorphie zwischen den beiden entsprechenden wasserfreien Verbb. Phenakit ($Be_2SiO_4$) und Willemit ($Zn_2SiO_4$) eher die Formel $H_2Be_2SiO_5$ hätte erwarten lassen. Eine zur Prüfung einer solchen Möglichkeit sehr sorgsam ausgeführte Wasserbestimmung ergab 7,6%, während die analog zu Kieselzink vorausgesetzte Formel 14,06% W. beanspruchen würde. Preis's Analyse lieferte:

| | $SiO_2$ | BeO | $Fe_2O_3$ | $Al_2O_3$ | $H_2O$ | Summe | D.[1] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. (gef.) | 49,90 | 42,62 | Spur | Spur | 7,94 | 100.46 | 2,5986 |
| 2. (ber.) | 50,42 | 42,02 | — | — | 7,56 | 100 | —. |

[1] Mit der Thoulet'schen Fl. bestimmt.

*Tantalit von Pisek.* Die Bestimmung konnte nur auf krystallographischem Wege vorgenommen werden. Abgesehen von einer älteren, nicht weiter bestätigten Angabe,

findet sich in der Litteratur keinerlei Notiz über das Vorkommen von Tantalit in Böhmen: es würde der besprochene also der erste Fund sein. — *Monazit von Pisek.* Dieses Mineral ist auch erst zum zweiten Male in Böhmen aufgefunden worden, nachdem es SCHARIZER von Schüttenhofen beschrieben hat. Dem Schüttenhofer Vorkommen gegenüber ist das neue in zwar größeren Krystallen (12 zu 8 zu 4 mm), aber weniger guten, entwickelt. Immerhin läfst sich die Identität mit Monazit aus den Messungen entnehmen. $D^{15}$. 5,163. — *Xenotim von Pisek.* Das von SCHARIZER in Schüttenhofen nachgewiesene Mineral (**88**. 20) fand sich auch zu Pisek vor, wie durch die Messung der freilich hierzu nur schlecht geeigneten Krystalle und durch eine qualitative Analyse nachweisbar war. $D^{12}$. 4,308. Aus dem Umstande, daſs andere Angaben höher lauten (4,45—4,56) wird auf beginnende Zers. des Piseker Vorkommens geschlossen. — *Pharmakosiderit und Symplesit von Pisek.* Auf Sprüngen des Gesteins kommen sekundäre Bildungen vor, zunächst eine rotbraune Substanz (D. mit der THOULET'schen Fl. bestimmt 2,789), nach qualitativen Rkk. *Delvauxit*, dann eine kolophoniumbraune, wohl *Pittizit* (D. 2,563). Wiederum erste Funde für Böhmen sind der Pharmakosiderit in grünlichen, gelblichen oder bräunlichen Hexaedern (D. 2,873) und Symplesit (D. 2,889) in kleinen traubigen oder nierenförmigen Aggregaten von blaugrüner Farbe, welche aus radial angeordneten, mit schiefer Endfläche begrenzten Krystallnadeln bestehen. — *Redruthit von Joachimsthal.* Kleine, in gediegenem Arsen vom Hildebrandsgange zu Joachimsthal eingewachsene Krystalle wurden durch Nachweis eines 79% betragenden Gehaltes an Kupfer (nach einer von O. ROSAM ausgeführten Analyse), durch krystallographische Messungen der aus Zwillingen und Drillingen nach der Säulenfläche bestehenden Krystalle und nach der gef. D. 5,48 als Redruthit (Kupferglanz) bestimmt. — *Parisit von Neugranada.* Von dem zuerst von *Medici-Spada* Musit (nach dem Fundorte, dem Musathale) genannte Mineral, später wegen leichter Verwechselung des Namens mit Mussit, einer Pyroxenvarietät von der Mussaalpe, von BUNSEN zu Parisit (nach dem Finder) umgetauft, stand ein vorzügliches Material für Kontrollmessungen zu Gebote, welche zu von früheren Angaben nicht unwesentlich abweichenden Axenverhältnissen der hexagonalen Formen führen. Es fand:

| | |
|---|---|
| BUNSEN | a : c = 1 : 2,28084; |
| DES CLOIZEAUX | a : c = 1 : 3,28906; |
| VRBA | a : c = 1 : 3,36456. |

Die D. wurde zu 4,364 bestimmt. (ZKr. **15**. 194—212. 1/3. 89. Prag.) NIES.

**H. Dufet**, *Über die Variabilität der Krystallform in den isomorphen Mischungen. Zink- und Magnesiumsulfate.* Die Unterss. bezogen sich auf 7 isomorphe Mischungen von Magnesium- und Zinksulfat, deren D. bestimmt, und deren Krystallformen gemessen wurden. Von den letzteren reproduzieren wir blofs die Angaben über den Prismenwinkel; ihnen, sowie den D.-Bestimmungen sind die berechneten Werte beigefügt.

| | Zus. | | D. | D. | Säulenwinkel | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $MgSO_4$ | $ZnSO_4$ | gef. | ber. | gef. | ber. |
| 1. | 100,00 | 0,00 | 1,6760 | 1,6759 | 90°35′ | 90°35,2′ |
| 2. | 78,88 | 21,12 | 1,7359 | 1,7361 | 90°42,5′ | 90°43,1′ |
| 3. | 74,44 | 25,56 | 1,7472 | 1,7487 | 90°45′ | 90°44,7′ |
| 4. | 62,70 | 37,30 | 1,7816 | 1,7824 | 90°49′ | 90°49,1′ |
| 5. | 57,59 | 42,41 | 1,7977 | 1,7964 | 90°52′ | 90°51,0′ |
| 6. | 42,80 | 57,20 | 1,8415 | 1,8391 | 90°56,5′ | 90°56,5′ |
| 7. | 35,64 | 64,36 | 1,8604 | 1,8595 | 90°59′ | 90°59,2′ |
| 8. | 18,11 | 81,89 | 1,9094 | 1,9097 | 91°06′ | 91°05,7′ |
| 9. | 0,00 | 100,00 | 1,9600 | 1,9617 | 91°12′ | 91°12,4′. |

(BMfr. **12**. 22—31. 21/3. [Febr.] 89.) NIES.

**G. Wyrouboff**, *Notiz über die Zusammensetzung des Obsidians von Obok.* Ein aus der französischen Kolonie Obok (am afrikanischen Ufer der Meerenge von Aden) stammender Obsidian ist einem Anthracit täuschend ähnlich, namentlich durch seine Undurchsichtigkeit und seinen Fettglanz. Im Dünnschliff ist er durch regelmäfsig verteilte Beimengungen von Eisenoxyd gelb und zeigt nur selten vereinzelte Feldspatfragmente. In der auf einen gewöhnlichen Obsidian hinweisenden Analyse ist angesichts der aufserordentlich dunklen Färbung der relativ geringe Gehalt an Eisen auffallend:

| $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | MgO | CaO | $K_2O$ | $Na_2O$ | $H_2O$ | Summe | D. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 70,00 | 13,88 | 2,77 | 1,20 | Spur | 7,78 | Spur | 4,11 | 99,74 | 2,345. |

(BMfr. **12**. 31—32. 21/3. [Febr.] 89.) NIES.

**F. Pisani**, *Über Cuprodescloizit aus Mexiko und über andere Vanadate.* An die Analyse eines Cuprodescloizits von Zacatecas, Mexiko, wo derselbe in dünnen Lagen zwischen einem silberführenden Bleiglanz vorkommt, knüpft der Vf. eine kritische Übersicht der sonstigen Analysen von Vanadaten, deren Resultate er in folgender Tabelle zusammenstellt.

| | RO | $V_2O_5$ : RO |
|---|---|---|
| [1]Descloizit A. | PbO.ZnO.MnO | 5 : 3,2 |
| [1]Descloizit B. | PbO.ZnO.MnO | 5 : 3,8 |
| [1]Cuprodescloizit | PbO.ZnO.CuO | 5 : 4,2 |
| [1]Psittacinit | PbO.CuO.ZnO | 5 : 3,6 |
| [1]Vanadat von Laurium | PbO.ZnO.CaO | 5 : 3,4 |
| [1]Mottramit | PbO.CuO.FeO | 5 : 5,7 |
| Tritochorit | PbO.ZnO.CuO | 5 : 3,5 |
| Eusynchit | PbO.ZnO | 5 : 3,2 |
| Arâoxen | PbO.ZnO | 5 : 2,7 |
| [1]Brackebuschit | PbO.MnO.FeO.ZnO | 5 : 3. |

[1] Wasserhaltige Verbindungen.

Mit *Descloizit A.* (es ist der von DAMOUR analysierte aus Argentinien) wird der *Brackebuschit*, mit *Cuprodescloizit* der *Tritochorit* vereinigt, da der letztere nach neuen Angaben des Analytikers (FRENZEL) einen Gehalt an W. hat. Dem *Descloizit B.* (RAMMELSBERG, auch aus Argentinien) ist vermutlich der *Psittacinit*, dem *Descloizit A.* das Vanadat von Laurium beizuzählen. Die Analysen von *Arâoxen*, *Mottramit* und *Dechenit* werden für ungenügend erklärt, um die Zugehörigkeit zu einer oder der anderen Spezies zu entscheiden, es ist aber wahrscheinlich, dafs nur die beiden Spezies *Descloizit A. und B.* existieren, zu deren letzterer der *Cuprodescloizit* als eine kupferhaltige Varietät zählen würde, *Ramirit* und *Schaffnerit* sind bloße Synonyme von Cuprodescloizit. — Die Analyse des Cuprodescloizit von Mexiko lieferte:

| $As_2O_5$ | $V_2O_5$ | PbO | CuO | ZnO | $H_2O$ | Summe | D. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4,78 | 17,40 | 53,90 | 8,80 | 11,40 | 3,20 | 99,48 | 6,06. |

(BMfr. **12**. 38—43. 21/3. [Febr.] 89.) NIES.

**F. Pisani**, *Berichtigung der Notiz über Zirkon aus dem Binnenthale.* Die Angabe, dafs im Binnenthal Zirkon in besonderer Krystallform vorkomme (**89**. I. 324) wird dahin berichtigt, dafs es sich vielmehr um *Rutil* handelt. (BMfr. **12**. 44. 21/3. [Febr.] 89.) NIES.

**A. Lavenir**, *Über den Martit.* Sehr sorgsam ausgeführte Analysen bewiesen, dafs der Martit fast chemisch reines Eisenoxyd ist, mit nur 1—5‰ Kieselsäure, 0—15% Kalk und Magnesia und etwas Kohlensäure, wohl an die Magnesia und den Kalk, vielleicht auch an Eisenoxydul gebunden. Zur quantitativen Analyse wurde das Material im Wasserstoffstrom erhitzt, wozu für je ein Gramm eine 5—6stündige Erhitzung zur lebhaften Rotglut nötig war; das gebildete W. im Chlorcalciumrohr aufgefangen und ebenso wie das reduzierte Eisen gewogen:

| | 1. | 2. | 3. |
|---|---|---|---|
| Gewicht des Martits . . . . . | 1,8270 | 0,5595 | 0,9540 |
| Gewichtsverlust nach dem Glühen . . . . | 0,5455 | 0,1650 | 0,2840 |
| Gewicht des Sauerstoffs, aus $H_2O$ berechnet | 0,5440 | 0,1665 | 0,2860 |
| Berechnungsmenge desselben . . . . . | 0,5454 | 0,1666 | 0,2854 |
| Gewicht der beigemengten Kieselsäure . . | 0,0090 | 0,0040 | 0,0025 |
| Gewicht des reduzierten Eisens . . . . . | 1,2730 | 0,3895 | 0,6640 |
| Berechnungsmengen desselben . . . . . | 1,2726 | 0,3888 | 0,6660 |
| Summen der gefundenen Bestandteile zum Vergleich mit der angewandten Substanz | 1,8260 | 0,5600 | 0,9525 |
| D. des Martits . . . . . | 5,194 | 5,200 | 5,203. |

In Prozenten entspricht das einem Gehalt an 70,0; 70,1 und 69,7 Eisen (ber. 70%), sowie 29,9; 29,9 und 30,0% Sauerstoff (ber. 30%). So ist der Nachweis geliefert, dafs es sich um reines Eisenoxyd handelt. Der Vf. ist geneigt, keinen Pseudomorphosenprozefs anzunehmen, namentlich keine Bildung aus Eisenkies, sondern eine Dimorphie des Eisenoxyds. Gegen erstere Annahme spricht namentlich die mit derjenigen des Oxyds übereinstimmende D., während ein Umwandelungsprozefs eine Auflockerung durch Substanzverlust bedingen müfste, wie denn ein Eisenoxyd, das sich nachweisbar aus Dodekaedern des Eisenkies gebildet hatte, nur eine D. 3,33 besitzt. (BMfr. **12**. 49—55. 30/4. [März 89.].) Nies.

**A. Michel-Levy** und **P. Termier**, *Notiz über eine Verwachsung mit parallelen Axen zwischen Sillimanit und Andalusit.* (Mit einem Holzschnitt.) Die abgebildete gesetzmäfsige Verwachsung zwischen Sillimanit und Andalusit entstammt einem granitischen Cordieritgneis vom Mont Pilat an der Strafse von Graix nach Bourg Argental, Dep. Loire. (BMfr. **12**. 56—59. 30/7. [14/3.* 89.].) Nies.

**A. Lacroix**, *Andalusit und Sillimanit aus dem Thale von Barousse, Dep. Hautes Pyrénées.* Es handelt sich ebenfalls (wie in der Arbeit, auf welche sich das vorstehende Referat bezieht) um Verwachsungen mit parallelen Axen zwischen den genannten Mineralien. Entstammten aber die bisher beschriebenen Vorkommnisse krystallinischen Schiefern, so ist hier das tragende Gestein ein metamorphisierter Sandstein, der aufserdem Quarzkörner, Glimmer, Rutil u. blauen Turmalin enthält. (BMfr. **12**. 59—60. 30/4. [14/3.*] 89.) Nies.

**E. Mallard**, *Über A. Sella's Arbeit, den Sellait betreffend.* Es handelt sich um eine Bearbeitung der von A. Sella (**87**. 1236) herrührenden Unters. über den Sellait. (BMfr. **12**. 60—62. 30/4. [14/3.*] 89.) Nies.

**G. Cesaro**, *Über das achtseitige Prisma am Apophyllit.* Nach dem Vf. ist das achtseitige Prisma, welches deutlich nur an den Krystallen von Bergen Hill vorkommt, nicht, wie man bislang annahm, 210, sondern 310. (BMfr. **12**. 62—63. 14/3. [25/1.*] 89. Lüttich.) Nies.

**A. Lacroix**, *Beiträge zur Kenntnis der Augitgneise und der Wernerit (Skapolith) führenden Gesteine.* (Mit einer Tafel und vielen Holzschnitten.) Der sehr umfangreichen Arbeit, welche in erster Linie Unterss. unter dem Mikroskope giebt u. die stratigraphischen Verhältnisse behandelt, können hier nur einige allgemeine Bemerkungen u. die Originalanalysen entnommen werden. Unter den Resultaten fixiert der Vf. vor allem die grofse Verbreitung der Skapolith führenden Gesteine: die geographisch angeordneten Kapitel behandeln nach einander die französischen Vorkommnisse, diejenigen in Zentraleuropa, Spanien, Afrika, Norwegen, Schweden, Nordamerika, Ceylon u. Salem in Indien. Die Gesteine sind der obersten Abteilung der Gneise eingelagert, in der sie Linsen, gewöhnlich von nicht bedeutender Verbreitung in horizontaler oder vertikaler Richtung in konkordanter Lagerung mit den übrigen Gesteinen der Gneisetage bilden. Im einfachsten Falle sind es Gemenge von triklinem Feldspat oder Skapolith mit Augit. Von accessorischen Mineralien sind Sphen u.

Magnetkies am häufigsten, daneben Hornblende, Quarz, Apatit, Zirkon, Granat, Hypersthen, Wollastonit und Kalkspat. Die verschiedenen Feldspate (Anorthit, Labrador, Oligoklas, Albit u. Orthoklas) sind bald allein, bald neben einander vorhanden, und zwar können diese Verhältnisse auf der gleichen Lagerstätte wechseln. Dagegen sind die einzelnen Varietäten des Wernerites (Dipyr, Skapolith etc.) für ein bestimmtes Vorkommen charakteristisch. Abgesehen von einer grofsen Anzahl reproduzierter Analysen enthält der Aufsatz folgende für die Unters. selbst ausgeführten:

1a. *Sillimanit (Bamlit)*, aus dem Cordieritgneis von Bamle. Die starke Abweichung dieser Analyse von der älteren ERDMANN's, welche wir unter b reproduzieren, wird durch Unreinheit des Materiales der letzteren (Beimengung von Quarz) erklärt. — 2. *Sillimanit*, bei parallelen Axen verwachsen mit Andalusit von Ceylon. — 3. *Anorthit* aus dem Anorthitgneis von Salem. — 4. *Fouquéit*, ein weifses (a) oder gelbes (b), chemisch mit Zoisit identisches Mineral, aber nach den optischen Unterss. eine monokline Modifikation desselben. Es entstammt ebenfalls dem Anorthitgneis von Salem. — 5. u. 6. Beziehen sich auf *Cipolin*, welcher in den Gneisen von Ceylon ziemlich häufig eingelagert vorkommt. Behandelt man ihn mit verd. Salzsäure, so geht ein Kalkspat in Lsg., dessen Zus. unter Nr. 5 gegeben ist. Zurück bleiben neben Apatit, Phlogopit, Spinell u. Magnetkies kleine Dolomitrhomboeder, deren Zus. die Analyse Nr. 6 zeigt:

| | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | FeO | CaO | $Na_2O$ | Glühv. | Summe | D. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1a. | 39,45 | 61,39 | — | — | — | — | 100,81 | 3,24 |
| b. | 56,90 | 40,72 | 1,04[1] | 1,05 | — | — | 99,71 | 2,98 |
| 2. | 39,45 | 60,58 | — | — | — | — | 100,03 | 3,24 |
| 3. | 42,80 | 38,06 | — | 19,31 | Spur | — | 100,17 | 2,71 |
| 4a. | 36,6 | 32,5 | 1,9 | 23,9 | — | 2,7 | 99,6 | 3,24 |
| b. | 38,3 | 31,9 | 4,4 | 23,5 | — | 2,7 | 100,8 | 3,31. |

[1] $Fe_2O_3$.

| | $CaCO_3$ | $MgCO_3$ | Summe | D. |
|---|---|---|---|---|
| 5. | 91,10 | 8,89 | 99,99 | — |
| 6. | 41,61 | 58,39 | 100,00 | 2,89. |

(BMfr. **12**. 83—360. 2/6. [11/4.*] 89.) NIES.

**P. Termier**, *Über ein Vorkommen von Staurolith in der Umgegend von Saint Étienne, Loire.* In den Glimmerschiefern der genannten Lokalität waren mikroskopisch kleine Staurolithe schon länger bekannt; jetzt wurden sie bis 1 cm lang u. bis 4 mm breit aufgefunden, sehr oft als Zwillinge u. dann meist in sich unter 60° schneidenden Doppelindividuen, während Durchkreuzungen von 90° sehr selten sind. Nach seinen paragenetischen Verhältnissen stellt sich der Staurolith als altes Mineral dar, welchem der Bildungszeit nach nur Titaneisen, Rutil u. Granat in dem betreffenden Glimmerschiefer vorausgeht. (BMfr. **12**. 393—96. 13/6.* [24/5.] 89.) NIES.

**Beaugey**, *Einschlüsse von Anhydrit in den Quarzkrystallen der pyrenäischen Salzthone.* Die Quarze, welche an beiden Enden von Pyramiden begrenzt sind, finden sich meist in der Varietät der sogenannten Hyacinthen von Compostella sowohl in den Thonen, als in dem Steinsalz selbst, nicht aber in dem begleitenden Anhydrit. Sie enthalten zonenweise verteilt in sehr verschiedener Anzahl rektanguläre Tafeln, welche chemisch auf Calciumsulfat reagieren, während sie sich optisch als Anhydrit bestimmen lassen. (BMfr. **12**. 396—98. 2/10. [13/6.*] 89.) NIES.

**G. Cesaro**, *Über eine Fläche an sächsischem Topas.* Die betreffende sehr gut spiegelnde Fläche ist. 7. 7. 18. (BMfr. **12**. 419—20. 13/6.* [7/6.] 89. Lüttich.) NIES.

**E. Mallard**, *Über ein krystallisiertes Siliciumeisenmangan.* Die bis zu 1 cm grofsen Krystalle sitzen in Hohlräumen der aus 11 % Si, 21 % Mn, 66 % Fe u. 2 % C bestehenden Legierung. Sie bilden teils einfache, teils verzwillingte, triklinische Krystalle, letztere nach dem Karlsbader Gesetz. Die Elemente wurden zu a:b:c = 1,1265:1:1,6234;

b c = 90°; a c = 90° (beide annähernd); a b = 113° 12′ bestimmt. (BMfr. **12**. 421—27. 2/10. [13/6.*] 89.) Nies.

**Des Cloizeaux**, *Notiz über den Mazapilit, König.* Die Krystallform dieses von König (**89**. II. 888) benannten Calciumferriarseniats ist eine Kombination von rhombischen Prismen und sehr spitzen Domen; Säulenwinkel = 120°. (BMfr. **12**. 441—43. 14/11. [11/7.*] 89.) Nies.

**E. Jannetaz**, *Notiz über einen Wernerit (Dipyr) aus Chili.* Blöcke, welche aus der Umgebung des Hauptganges der Kupfergrube Llanca, Distrikt La Higuera, Coquimbo, stammten und als Turmalin eingesandt worden waren, erwiesen sich als prismatische Aggregate von Skapolith von der Zus.:

| $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | CuO | CaO | MgO | $Na_2O$ | $K_2O$ | Glühv. | Summe | D. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 57,4 | 19,6 | 3,4 | Spur | 6,2 | 0,4 | 8,8 | Spur | 3,41 | 99,21 | 2,6. |

(BMfr. **12**. 445—46. 14/11. [11/7.*] 89.) Nies.

**W. Vernadsky**, *Notiz über den Einfluſs hoher Temperaturen auf Disthen.* Den Anfang der Umänderung macht eine Bleichung der Farbe, mit welcher nur in seltenen Fällen eine wägbare (0,2—0,3 %) Verminderung des Gewichtes verbunden ist. Eine bedeutendere spielt sich zwischen 1200—1330° ab: die Stücke zerbrechen in kleine Fragmente, werden undurchsichtig und vollkommen weiſs. Dabei ändern sich die chemischen Eigenschaften nicht, wohl aber wird die Härte etwas vermindert; optisch untersucht, reagiert der Körper rhombisch, und die D. nimmt ebenfalls ab. So hatte ein Disthen vom Ural vor dem Glühen D. 3,51, nach dem Glühen 3,15; eine Probe vom Wiluifluſs, Sibirien, vorher 3,48, nachher 3,20—3,23. Alle diese Veränderungen lassen sich als eine Umlagerung der Disthenmoleküle zu Sillimanit ausdeuten, dessen weitere Unveränderlichkeit experimentell bewiesen wird. Ebenso unveränderlich sind die meisten Andalusite, nur derjenige aus der Bretagne macht eine bis jetzt noch nicht aufgeklärte Ausnahme, indem er sich etwa wie Disthen verhält. Für den Disthen und für die ihn beherbergenden Gesteine (krystallinische Schiefer) würden die Unterss. eine niedrigere Bildungstemperatur, als die oben angegebene, bei welcher er sich zu Sillimanit umwandelt, beweisen, wie er denn in vulkanischen Gesteinen niemals vorkommt. (BMfr. **12**. 447—56. 14/11. [11/7.*] 89.) Nies.

**W. Spring**, *Über die Ursache des üblen Geruches mancher Kalksteine.* Man hat denselben teils einem Gehalte an Bitumen im allgemeinen, teils einer Entwickelung von $H_2S$ zugeschrieben. Beide Ansichten sind ohne weitere Begründung, und Vf. hat daher den Vers. gemacht, die Frage durch Unters. des schwarzen Marmors von Golzinne zu lösen. Die Ursache des unangenehmen Geruchs in diesem Falle ist eine nicht unbeträchtliche Menge von Phosphorwasserstoff u. Schwefelwasserstoff. Beim Auflösen des Gesteins in HCl bleibt ein unl. schwarzer Rückstand, welcher beim Glühen einen phosphorsäurehaltigen Rückstand zurückläſst, während Kohlenstoff und Schwefel verbrennen. Der schwarze Rückstand enthält keinen Wasserstoff, und dieser Umstand verbietet also, den Geruch des Marmors auf Kohlenwasserstoffe zurückzuführen. Vf. leitet nun die sich beim Lösen des Marmors entwickelnden Gase durch bromhaltige Salpetersäure, wodurch sie ihren Geruch verlieren. In der Salpetersäure findet sich Phosphorsäure und Schwefelsäure. Das Gas muſs also eine gasförmige Verb. des Phosphors, mit einem Worte Phosphorwasserstoff enthalten. Vf. glaubt, daſs die in den Kalksteinen enthaltenen Phosphate durch die Wirkung von Fäulnisfermenten zu Phosphorcalcium reduziert werden können, und daſs letzteres die Ursache zur Phosphorwasserstoffentwickelung ist. (Annales de la Soc. géol. de Belg. **16**. Sond. v. Vf. 1—10.) Sachsse.

**W. H. Seamon**, *Die zinkführenden Thone von Südwestmissouri und eine Theorie über die Entstehung des Kieselzinks der dortigen Lagerstätten.* Die Zinkführung der Thone, auf welche nur einmal (1873) aufmerksam gemacht worden war, verspricht von technischer Wichtigkeit zu werden. Sie ist besonders groſs in Thonen, welche

die Arbeiter „tallow clays“ (Talg-, Fettthone) nennen, vollkommen plastische Thone, von denen Analysen unter Nr. 1—19 unten gegeben sind, und unter denen hellgefärbte sich noch einmal durch besonders hohen Zinkgehalt auszeichnen (Anal. 1—4). Die höher gelagerten „joint clays“ (Gelenk-, Gliedthone) sind weniger plastisch, rauher im Anfühlen u. weniger reich an Zink (Anal. 20—22). Aus dem Umstande, daſs sich die Thone nur dort vorfinden, wo das Zinkerz Kieselzink u. keine Blende ist, schlieſst der Vf., daſs die Kieselzinklagerstätten durch Konzentration des Kieselzinkgehaltes der „tallow clays“ entstanden sind, wodurch diese sich in die an Zink ärmeren „joint clays“ umwandelten. Den Zinkgehalt der Thone aber erklärt er durch Einwirkung von heiſsem, Kieselsäure führendem W. auf Zinkblende. Die näheren Fundorte der analysierten Thone sind: 1, 2, 5, 6, 8—11, 14—16 und 20 Grube Aurora; 3, 7, 13, 19 u. 22 Umgegend von Peirce City; 4, 12 u. 18 Granby; 21 Phelps County, sämtlich im Staate Missouri gelegen. Der Farbe nach sind 1 bis 3 weiſs, 4 etwas grau, alle vier nach dem Trocknen an der Luft weiſs bleibend; 5 u. 6 fleischrot, an der Luft etwas dunkelnd; 7 hellgelb, ebenfalls dunkelnd; 8—10 lichtbraun u. dunkelbraun, an der Luft aschgrau; 11—17 braun in verschiedenen Nuancen u. im allgemeinen an der Luft etwas verblassend; Nr. 18—22 hell u. dunkelrot, an der Luft sich bräunend. Auſser den in den Analysen aufgeführten Stoffen fanden sich $P_2O_5$ in Spuren in Nr. 7 u. Nr. 18, in Nr. 16 zu 0,020 % u. in Nr. 19 zu 0,23 %, Spuren von $CO_2$ in Nr. 8 u. 18 vor. Blei u. Kadmium konnte in keiner Probe nachgewiesen werden.

| | D. | $H_2O$ [1] | Glühv. [2] | ZnO | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | CaO | Alk. | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 2,91 | 4,03 | 3,92 | 54,06 | 35,29 | 1,64 | — | 1,80 | — | 100,74 |
| 2. | 2,92 | 4,14 | 4,00 | 54,92 | 35,31 | 1,71 | — | 0,12 | — | 100,20 |
| 3. | 2,95 | 3,63 | 3,52 | 56,12 | 34,82 | 1,52 | — | 0,32 | n. best. | 99,92 |
| 4. | 2,89 | 4,37 | 4,13 | 50,35 | 36,82 | 1,85 | 0,01 | 1,93 | Spur | 99,46 |
| 5. | 2,77 | 6,33 | 8,93 | 35,63 | 28,26 | 6,17 | 4,67 | Spur | n. best. | 99,99 |
| 6. | 2,78 | 6,53 | 8,73 | 36,16 | 36,90 | 6,29 | 4,22 | 1,02 | n. best. | 99,84 |
| 7. | n. best. | 18,06 | | 35,64 | 33,36 | 11,03 | 0,80 | n. best. | n. best. | 99,89 |
| 8. | 2,47 | 9,38 | 9,22 | 36,38 | 36,59 | 4,92 | 1,89 | 1,77 | — | 100,14 |
| 9. | n. best. | 10,50 | 8,49 | 42,93 | 33,86 | 2,14 | 0,78 | 1,07 | — | 99,77 |
| 10. | 2,57 | 9,62 | 8,36 | 30,03 | 37,34 | 10,62 | 2,06 | 1,36 | — | 99,40 |
| 11. | 2,99 | 7,00 | 10,38 | 28,56 | 43,49 | 5,16 | 4,38 | 1,21 | — | 100,17 |
| 12. | n. best. | 12,50 | 8,02 | 36,98 | 31,94 | 3,05 | 4,46 | 2,31 | 0,81 | 100,07 |
| 13. | n. best. | 10,44 | 8,19 | 34,33 | 34,21 | 7,91 | 4,89 | 0,02 | — | 99,99 |
| 14. | 2,41 | 9,50 | 10,02 | 31,72 | 39,45 | 6,44 | 2,08 | 1,48 | — | 100,69 |
| 15. | 2,72 | 6,76 | 9,70 | 32,35 | 37,11 | 3,44 | 9,54 | 1,06 | Spur | 99,95 |
| 16. | 2,69 | 10,49 | 8,93 | 32,72 | 36,11 | 6,26 | 4,21 | 1,61 | Spur | 100,34 |
| 17. | 2,25 | 10,78 | 9,93 | 34,40 | 37,66 | 3,88 | 3,36 | 0,01 | — | 100,02 |
| 18. | n. best. | 21,58 | | 34,78 | 30,27 | 8,78 | 3,98 | 0,08 | Spur | 99,47 |
| 19. | n. best. | 20,15 | | 25,96 | 34,94 | 9,92 | 8,53 | Spur | Spur | 99,73 |
| 20. | n. best. | 2,48 | 13,64 | 4,30 | 66,22 | 4,91 | 8,44 | — | — | 99,99 |
| 21. | n. best. | 3,49 | 12,72 | 5,17 | 64,97 | 3,81 | 10,11 | Spur | — | 100,27 |
| 22. | 2,64 | 9,26 | 10,10 | 12,52 | 61,78 | 2,15 | 5,51 | — | — | 101,31 |

[1] Bei 100°. [2] Bei schwacher Rotglut.

(Sil. [3.] **39**. 38—42. 1/1. [15/10. 89.] Rolla. Missouri. School of mines.) NIES.

**Julius Stoklasa**, *Geochemische Studien.* Vf. will den Einfluſs untersuchen, welchen die geologisch-petrographischen Verhältnisse auf das Quell- und Flusswasser haben. Zunächst werden die Ergebnisse der Unters. über die Beschaffenheit des Quell- und Brunnenwassers aus Iserschichten (Kreideformation) stammend, mitgeteilt.

Hierbei weist Vf. nach, dafs die Qualität des W. zu verschiedenen Zeiten wesentlich voneinander abweichen kann. Die Abweichungen bei den Quellwässern sind zwar nicht so grofs, wie man sie bei der Analyse der Flufswässer findet, auffällig ist aber doch das eigentümliche Verhalten des Ammoniaks und der Salpetersäure. Letzteres ist analog dem, welches Vf. bei Unters. meteorischer Ndd. fand (vgl. **88.** 686). (Ried. **18.** 722—24. Nov. 89.) SACHSSE.

**B. Doss,** *Die Lamprophyre u. Melaphyre des Plauenschen Grundes bei Dresden.* Die Lamprophyre des Plauenschen Grundes, teils der Unterabteilung der Minetten, teils jener der Kersantite angehörig, treten in wenig mächtigen, meist in mehreren parallel zu einander gescharten Gängen auf. Reine Glimmerminette tritt nur als lokale Fazies auf. Ein charakteristischer Hauptgemengteil ist Augit, Übergemengteil Olivin. In den Minetten erscheint der Feldspat vorwiegend körnig, in den Kersantiten leistenförmig. Der Biotit läfst nicht selten ein Weiterwachstum erkennen, das vermutlich erst nach Verfestigung des Gesteines erfolgt ist. Er ist zuweilen mikroskopisch mit Orthoklas verwachsen, geht einerseits leicht in Chlorit und dann weiter in Talk (?) über, andererseits ist er sehr widerstandsfähig. Mit der Chloritisierung scheidet sich in den Minetten Rutil, in den Kersantiten Anatas aus. Der Augit ist als Malakolith zu bezeichnen, geht in stängelige, faserige oder kompakte, aber stets grün gefärbte Hornblende über oder läfst auch seltener Biotit aus sich hervorgehen. Durch eigentliche Verwitterung entstehen Pseudomorphosen von Calcit oder von Quarz nach Augit. Olivin ist als solcher nicht mehr vorhanden, sondern stets metamorphosiert, indem sich Afterkrystalle von feinfaseriger Hornblende oder eines Gemenges dieser mit Biotit, Talk und Magnetit, oder solche nur aus Talk und Magnetit bestehende bildeten. Fast sämtliche Olivenpseudomorphosen besitzen einen Biotitsaum, dessen Bildung ebenso wie diejenige vorgenannter Pseudomorphosen als dynamometamorphe Erscheinungen gedeutet werden. Besteht der Rand der Olivinpseudomorphose aus pilitischer Hornblende, so ist der Kern Chlorit, wenn aber aus Talk, so ist das Innere mit Serpentin und Carbonaten erfüllt. Der Titanit ist zum Teil primär, zum Teil sekundär. Die in der Minette eingeschlossenen Quarze besitzen einen Augitsaum; diejenigen der Kersantite einen solchen von neugebildetem, mit Magnetitstaub erfülltem, aber gleich orientiertem Quarze. Die als fremde Einschlüsse erscheinenden Orthoklase zeigen keinerlei Kontaktbildungen. Die beiderlei Ganggesteine haben keine nachweisbaren exomorphen Kontaktwirkungen hervorgebracht; die endogene Kontaktmetamorphose ist beschränkt auf Verfeinerung des Kornes nach dem Salbande zu und das häufigere Auftreten von Olivin innerhalb derselben. Das viel besprochene Ganggestein an der Königsmühle bezeichnet der Vf. als „hornblendehaltigen Glimmermelaphyr", dessen Plagioklase einen ziemlich basischen Kern, aber saure Randzone aufweisen. (Tsch. **11.** 18—22. Polytechn. Dresden. August 89.) SAUER.

**R. Endriss,** *Geologie des Randecker Maares und Schopflocher Riedes.* Auf der Rauhen Alp, im Gebiete des geologischen Kartenblattes Kirchheim, erkennt man an beiden, nahe bei einander gelegenen Lokalitäten, schon nach ihrer topographischen Gestaltung die Charakterzüge der Eifeler Maare wieder, als deren Analogon sie auch zweifellos in geologischer Hinsicht gelten müssen, da die schalenförmigen Aushöhlungen dieser Terrainbildungen mit Ejektionsbreccien ausgekleidet sind. Die Basaltfragmente derselben sind teils eckig, teils gerundet und bestehen aus Melilithbasalt, während die Bruchstücke der beigemengten Sedimentgesteine des aus Malm bestehenden Untergrundes fast stets scharfeckig sind und keine Spuren irgendwelcher Metamorphose durch Hitze an sich tragen. Der Basalt ist durchweg dicht, mikrokrystallin, also nicht ausgesprochen glasig, wie sonst bei vielen vulkanischen Auswürflingen. Feiner zerteiltes vulkanisches Material ist noch in weiterer Umgebung der beiden Maare anzutreffen, zuweilen nur noch in Form loser Magnetitkryställchen u. grüner

Glimmerblättchen in der den Malm bedeckenden Humusschicht. Bei der Lagerung der eruptiven Trümmergesteine des Randecker Maares sind zwei Zonen zu unterscheiden, erste: Einfallen der Schichten nach dem Rande des Maares; zweite: Einfallen nach dem Zentrum. Das letztere ist mit dünnschichtigen Mergelschiefern ausgekleidet. Diese, sowie die eruptiven Breccien sind zum Teil reich an Fossilien, welche das relative Alter der Breccien als zwischen Unter- und Obermiocän liegend bestimmen lassen. (ZDG. **41**. 83—127.) SAUER.

**Y. Kikuchi**, *Eruption des Baldai-san in Nordjapan am 15. Juli 1888.* Der unerwartet erumpierende Vulkan galt für erloschen, mit unbedeutenden Dampfexhalationen als einziges Signal früherer Thätigkeit. Die Eruption lieferte keinen Lavenstrom, dagegen Asche in sehr grofsen Mengen, welche sich aber von der von der Zerstäubung flüssiger Lavenmassen herrührenden durch das Fehlen glasiger Bestandteile scharf unterschied. So kommt der Vf. zur Ansicht, dafs es sich bei der betreffenden Eruption nur um die massenhafte Entwickelung von Dämpfen gehandelt habe, welche das schon vorhandene Gesteinsmaterial zertrümmerten. Dieses, den Berg bildende Gestein besteht nach den Unterss. von T. WADA aus Labrador und Augit. Eine Bauschanalyse lieferte:

| $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | FeO | $Mn_3O_4$ | CaO | MgO | $Na_2O$ | $K_2O$ | $P_2O_5$ | Glühv. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 59,56 | 16,10 | 6,28 | 3,02 | 1,80 | 6,32 | 3,08 | 3,09 | 0,80 | 0,18 | 0,44. |

Summe = 100,67.

(Sil. [3.] **38**. 247—49. 1/9. 89. Tokio.) NIES.

**F. L. Mason**, *Ein neuer Fundort für Rosenbusch's Camptonit.* G. W. HAWES hatte 1878 verschiedene zu Campton, New-Hampshire, vorkommende Ganggesteine als Diabas, Olivindiabas, Diorit und Syenit beschrieben, von denen später ROSENBUSCH den Diorit mit dem besonderen Namen Camptonit belegte. Der Vf. wies dieses Gestein als etwa 2 m mächtigen Gang im Quarzit und Gneis der Green Mountains an der Eisenbahnstation Summit zwischen Rutland und Bellows Falls, Vermont, nach. Etwa 40 m von diesem Gang entfernt, fand sich auch ein mit HAWES' Diabas identisches Gestein, reich an Hohlräumen, in denen Chlorophan (?), Kalkspat, Stilbit u. Apophyllit enthalten war. (Sil. [3] **38**. 229—30. 1/9. 89. Lab. der geol. Landesunters. von New-Jersey.) NIES.

**A. Hague**, *Über den Einfluſs des Zusatzes von Seifelösungen auf Geysirquellen.* Der Vf. prüfte die von einem chinesischen Wäscher bei den Geysirquellen des Nationalparkes zufällig gemachte Entdeckung, dafs der Zusatz einer konz. Seifenlauge die Eruptionsintervalle der Geysire abkürze. Er fand, dafs die gröfseren Geysire auf den Seifenzusatz nicht reagierten, wohl aber kleinere, ja dafs selbst heifse Quellen, welche an sich die intermittierende Geysirthätigkeit nicht zeigen, durch einen solchen Zusatz zu erumpierenden werden können. Er führt die Erscheinung auf die Existenz überhitzten W. zurück, das zu heftiger Dampfentwickelung durch das Einschütten fremder Körper, ja durch bloſses Umrühren gebracht werden kann. Sicherer, als der Erfolg, ist nach dem Vf. die Schädigung, welche die Geysirquellen durch das ins Unsinnige gesteigerte Eingieſsen von Seifenlösungen erleiden, und er wünscht behördliche Abstellung des Unfugs herbei. (Sil. [3.] **38**. 255—56. 1/9. 89.) NIES.

**Stanislas Meunier**, *Analyse des Meteoriten von Phu-Hong.* Der Meteorit ist am 22. Sept. 1887 in Phu-Hong in Cochinchina gefallen. Sein $D_{15}$. war 3,601. Der gepulverte Stein lieſs sich zerlegen in einen

| | |
|---|---|
| magnetischen Teil . . . . . | 35,371 |
| durch HCl nicht angreifbaren Teil . . | 35,116 |
| durch HCl angreifbaren Teil . . . . | 29,621. |

Der magnetische Teil bestand aus Nickeleisen und enthielt 91,22% Fe, 9,05% Ni, nebst deutlichen Spuren von Co. Der durch HCl zersetzbare Teil hatte die Zus. des

Peridots: 40,09% $SiO_2$, 45,97% MgO, 14,00% FeO. Der durch Säure nicht angreifbare Rest hatte folgende Zus.:

| $SiO_2$ | MgO | CaO | $Na_2O$ | FeO | $Al_2O_3$ | $Cr_2O_3$ | MnO | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 63,60 | 28,48 | 1,91 | 0,87 | 4,10 | 1,22 | 0,92 | Spur | 101,1. |

(Cr. **109**. 875—78. [2/12.* 89.].) Sachsse.

**L. Fletcher**, *Über einen angeblichen Meteorsteinfall zu Chartres, Eure et Loire, Frankreich, im September 1810.* Die auf einen solchen Fall bezüglichen Notizen sind auf eine sehr mangelhafte Etikettierung der beiden Stücke (5 g im Pariser Museum und 60 g in der Cambridger Sammlung) zurückzuführen. Es handelt sich zweifellos um Steine, welche zu den am 28. Nov. 1810 zu Charsonville niedergefallenen gehören, mit denen die Unters. eine vollkommene Übereinstimmung ergab. (MMag. 8. 146—48. 1/3. 89; [30/10.* 88.] London.) Nies.

**L. G. Eakins**, *Ein neuer Steinmeteorit.* Der Stein, der 2,5 kg wiegt, aber vermutlich nur ein Fragment von einem größeren ist, zeigt eine gelblich braune Kruste und ist im Inneren dunkel, von sehr homogenem Aussehen, so daß man mit bloßem Auge nur etwas Troilit erkennen kann. U. Mikr., welche Unters. von W. Cross durchgeführt wurde, ließen sich als Hauptbestandteile Olivin u. Enstatit bestimmen, daneben eine kleine Menge eines weißen Feldspats, ein Resultat, welches durch die chemische Unters. bestätigt wurde. Die Bauschanalyse ergab:

| $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Cr_2O_3$ | Cu | FeO | Fe | NiO | Ni | Co | MnO | CaO |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 44,75 | 2,72 | 0,52 | Spur | 16,04 | 1,83 | 0,52 | 0,22 | 0,01 | Spur | 2,23 |
| MgO | $K_2O$ | $Na_2O$ | $P_2O_5$ | S | $H_2O$ | Summe | O[1] | Rest | D. | |
| 27,93 | 0,13 | 1,13 | 0,41 | 1,83 | 0,84 | 101,11 | 0,92 | 100,19 | 3,543. | |

[1] Die dem Gehalt an S entsprechende Menge.

Die mit einem Elektromagnet gewonnene metallische Beimengung enthielt 88,74% Fe, 10,68% Ni und 0,58% Co.. Die Silikate wurden in gebräuchlicher Weise mit Salzsäure behandelt, wobei nach der Schwefelmenge ein Gehalt von 5,03% Troilit berechnet wurde. Die Analyse des ersten Teiles läßt sich ungezwungen auf Olivin, die des unl. Teiles weniger gut auf ein Gemenge von Enstatit mit etwas Feldspat beziehen.

1. l. Teil; 2. unl. Teil; a. auf die Gesamtmasse des Steines bezogen; b. auf 100 ber.:

| | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Cr_2O_3$ | FeO | NiO | CaO | MgO | $K_2O$ | $Na_2O$ | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1a. | 15,67 | 1,06 | — | 8,12 | 0,49 | 0,42 | 15,34 | n. best. | n. best. | 41,10 |
| b. | 38,13 | 2,58 | — | 19,76 | 1,19 | 1,02 | 37,32 | — | — | 100 |
| 2a. | 30,36 | 2,02 | 0,54 | 4,95 | — | 1,94 | 13,22 | 0,10 | 0,95 | 54,08 |
| b. | 56,14 | 3,73 | 1,00 | 9,15 | — | 3,59 | 24,44 | 0,19 | 1,76 | 100. |

Eine nähere Angabe des Fundortes des Meteoriten ist in der Arbeit nicht enthalten, doch läßt sich aus dem Zusammenhange Texas als solcher annehmen. (Sil. [3.] **39**. 59—61. 1/1. [Okt. 89.] Washington. Labor. der geol. Landesaufnahme der Ver. St.) Nies.

**L. Fletcher**, *Über die Meteoriten, welche in der Wüste Atacama gefunden worden sind.* (Mit 1 Karte der Wüste.) Die Arbeit hat, abgesehen von der näheren Schilderung einer Anzahl bis jetzt noch unbeschriebener Meteorite des genannten Fundorts, den Zweck, eine genaue Katalogisierung aller Eisenmassen aus der Wüste Atacama, welche in den Sammlungen aufbewahrt werden, zu geben, um dadurch einer Reihe von falschen Vorstellungen über die Zahl und die Masse der von dort stammenden meteorischen Eisen entgegenzutreten. So wird bewiesen, daß die Gesamtmenge des meteorischen Eisens, welches in der betreffenden Gegend nach und nach aufgefunden wurde, nicht entfernt so massenhaft ist, als von einzelnen Gelehrten behauptet wurde. Ein Vergleich der Eisen, sowohl vom mineralogisch-chemischen, als vom geographischen Standpunkte aus ergiebt, daß die Zahl der Fundstellen höchstens 13 beträgt, welche wir im Folgenden samt den durch den Vf. eruierten Synonymen und samt einer kurzen Charakteristik zunächst repro-

duzieren: 1. *Lutschaunig*, südlicher Teil der Wüste (*Atacama*), ein Chondrit, von dem der Vf. sich die nähere Beschreibung vorbehält. — 2. *Vaca Muerta*, südlicher Teil der Wüste (*Taltal, Sierra de Chaco, Chili, Janacera Pass, Jacquera Pass, Mejillones*) ein Mesosiderit. — 3. *Imilac*, etwa 50 km landeinwärts von der Küste (*Atacama, San Pedro de Atacama, Toconao, Peine, Huanaquero, Potosi, Campo de Pucara, Caracoles*), ein wabenähnliches Nickeleisen, dessen Hohlräume mit Olivin ausgefüllt sind. — 4. *Copiapo*, nördlicher Teil der Wüste (*Sierra de Deesa, Atacama, Chili*), vorwiegend Nickeleisen mit eckigen Einschlüssen von Troilit und Silikaten. — 5. *Mejillones*, nahe der Bucht von Mejillones, ebenso wie die übrigen noch folgenden Nummern ein reines Nickeleisen. — 6. *Polanco*, nach einer Notiz Domeyko's, ebenfalls der Umgegend der Bucht von Mejillones entstammend; eine nähere Beschreibung des Eisens existiert nicht. — 7. *Mount Hicks*, ebenfalls aus der näheren Umgebung der Bucht von Mejillones (*Mantos Blancos*); die um 1876 aufgefundene Masse von 10,3 kg Gewicht befindet sich im British Museum. Der Fundort liegt unter 70° 5′ westlicher Länge von Greenwich und 23° 23′ südlicher Breite, etwa 65 km von der Stadt Antofagasta entfernt. Das Eisen ist annähernd dreieckig, die Seiten 210 mm lang; auf dem Schnitte lassen sich kleine Flecke von Troilit unterscheiden, nach der Anätzung schmale Bänder von Kamacit; Plessit ist reichlich beigemengt. $D^{15}_4$. 7,904. Die vom Vf. ausgeführte Analyse ist unter Nr. 7 gegeben. — 8. *Varas*, die um 1875 aufgefundene, 1,47 kg schwere Masse befindet sich ebenfalls im British Museum; der Fundort liegt unter 24° 33′ südlicher Breite und 69° 4′ östlicher Länge von Greenwich, etwa 60 km von dem Fundorte des mit „Ilimac" bezeichneten Eisens entfernt; das Stück bildet einen stumpfen Kegel mit einer Basis von 90 mm Durchmesser; liefert beim Anätzen sehr deutliche Widmanstätten'sche Figuren neben Kamacitbändern und reichlichem Plessit. $D^{17}_4$. 7,863. Die vom Vf. ausgeführte Analyse ist unter Nr. 8 reproduziert. — 9. *Cachiyuyal*, eine um 1874 aufgefundene Masse, die sich im Museum von Santiago befindet und von der Domeyko ein Gewicht von 2,55 kg, sowie eine Analyse angiebt; eine unter der gleichen Etikette in der Wiener Sammlung befindliche Masse von 37 kg mufs demnach von der Domeyko'schen verschieden sein. — 10. *Ilimac*, im Wiener Museum, von Tschermak beschrieben und von Ludwig analysiert. — 11. *Juncal*, 104 kg schwer, 1866 aufgefunden, jetzt in der Pariser Sammlung und von Damour analysiert. — 12. *Barranca Blanca* (*San Francisco Pass*). Der Fundort der 1855 aufgefundenen, 11,3 kg schweren Masse ist in der unmittelbaren Nähe einer Zufluchtshütte für die Andenübersteiger, so dafs der Verdacht nahe liegt, es handele sich nicht um den eigentlichen Fundort, sondern um eine Verschleppung. Das jetzt im British Museum befindliche Stück läfst beim Anschneiden Troilitflecken und beim Ätzen ein System eckiggebogener Partien eines glänzenden Minerals (Tänit?), aber keine Widmanstätten'schen Figuren erkennen. $D^{20}_4$. 7,823. Die vom Vf. ausgeführte Analyse ist unter Nr. 12 reproduziert. — 13. Das *Joeleisen*, ebenfalls im British Museum befindlich, ist nach dem Schenker so genannt, da sich ein näherer Fundort als „Wüste Atacama" nicht angeben läfst. Es ist 1,3 kg schwer, besitzt auf der Oberfläche tiefe Höhlungen und zeigt nach dem Polieren und noch vor dem Anätzen sehr deutlich eine oktaëdrische Struktur, nach dem Ätzen breite Kamacitbänder und viel Plessit. $D^{15,25}_4$. 7,863; ein zweites Stück lieferte unter denselben Temperaturverhältnissen die Zahl 7,958. — Fletcher's Originalanalysen sind folgende:

7. *Mount Hicks.* — 8. *Varas.* — 12. *Barranca Blanca.* — 13. *Joel.*

| | Fe | Ni | Co | Cu | P | S | Unl. | Graphit | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 7. | 90,77 | 8,83 | 0,55 | Spur | 0,10 | — | — | — | 100,25 |
| 8. | 91,28 | 8,00 | 0,44 | Spur | 0,05 | — | — | — | 99,77 |
| 12. | 91,50 | 8,01 | 0,65 | Spur | 0,15 | 0,13 | 0,03 | — | 100,47 |
| 13. | 90,45 | 8,80 | 0,54 | Spur | 0,26 | — | — | Spur | 100,05. |

Die Zusammenlegung der Fundorte, wie sie der Vf. namentlich für die ersten Nummern des obigen Verzeichnisses durchgeführt hat, erfolgte auf Grund eines sorgfältigen Studiums der verschieden etikettierten Stücke und der einschlägigen Litteratur: in Bezug auf diesen Teil der Arbeit muſs auf das Original verwiesen werden. Einer Zusammenrechnung der bei einer solchen Kritik übrigbleibenden, authentisch verschiedenen Fundorte unter einen Fall, einen Meteoreisenregenschauer, widerspricht der Vf., und zwar aus dem doppelten Grunde, weil einmal für Eisenmassen eine solche gleichzeitige Lieferung vieler Stücke nicht bekannt ist: von den neun ihrer Fallzeit nach bekannten Eisenfällen lieferten nur zwei (Agram und Braunau) Doppelsteine, alle übrigen fielen als Einzelmassen nieder; sodann weil auch für die Meteorsteinschauer ein so groſses Zerstreuungsgebiet wie die Wüste Atacama nicht bekannt ist: das gröſste Terrain überschüttete der Khaipurfall, aber nur in einer Erstreckung von 25 zu 5 km. So kommt der Vf. zu dem Schlusse, daſs es sich bei den Eisenmassen der Wüste Atacama, denen sich übrigens diejenigen von Nord- und Südkarolina der Menge nach durchaus an die Seite stellen lassen, um eine Anzahl vereinzelter, über eine groſse Zeitperiode hin sich erstreckender Fälle handelt, deren Material sich bei der Trockenheit der Gegend vorzüglich frisch erhielt, ohne durch Verrosten unkenntlich zu werden. Bezüglich des Einwurfs, daſs es dann auffallend sei, wie einer solchen gröſseren Anzahl von Eisenfällen nur ein einziger Meteorstein aus gleicher Gegend bekannt sei, weist der Vf. darauf hin, daſs überall die Eisenmeteoriten länger kenntlich bleiben, als die Steine, und daſs speziell in der Wüste Atacama durch die groſsen Temperaturschwankungen das gesamte Gesteinsmaterial einer schnellen Zersplitterung unterliegt. (MMag. **8**. 223—64. 1/10. [12/3. u. 7/5.*] 89. London.) NIES.

**St. Meunier**, *Analyse des Meteoriten von Mighei* (Ruſsland). Dieser am 9. Juni 1889 im nördlichen Ruſsland niedergefallene Meteorit gehört zum Typus Bokkevelit, bildet eine schwarze erdige Masse, färbt ab und zeigt auſser opaker Substanz zahlreiche Krystallkörner von Pyroxen u. Peridot. Die $D_{15°}$ = 2,495; der Magnet zieht 0,867% nickelhaltiges Eisen aus, spärlich sind Körnchen von Magnetkies. Durch HCl werden 85,16% zersetzt, die auf 100 berechnet bestehen aus: $SiO_2$ = 36,21; MgO = 34,91; FeO = 26,48, also etwa der Zus. des Olivin entsprechend. Der nicht zersetzbare Anteil, also 14,83% vom Ganzen, besteht nach Prozenten aus 31,80 verbrennbarer Masse und aus Mineralsubstanz, welche letztere sich zusammensetzt aus einem Magnesiapyroxen mit:

| $SiO_2$ | MgO | FeO | CaO | $Al_2O_3$ | MnO | $Cr_2O_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 58,42 | 28,04 | 10,99 | 3,04 | 1,12 | Spur | |

Im reduzierenden H-Strome liefert die organische Substanz einerseits Kohle, andererseits wenig eines harzartigen, mit Alkohol aus dem Gestein ausziehbaren Körpers — wohl mit WÖHLER's Kabaït zu vergleichen, — endlich entzieht schon kaltes destilliertes W. dem Meteoriten einen geringen Anteil, der zum Teil organisch, vorwiegend anorganisch, jedoch noch nicht identifiziert werden konnte; Vf. vermutet ein Tellurat. (Cr. **109**. 976—78. [23/12.* 89.].) SAUER.

**F. Fouqué**, *Untersuchung eines Meteoriten von Beuste, Dep. Basses Pyrénées.* Von dem Falle, der sich 1859 ereignet hat, sind auſser dem untersuchten, 420 g schweren Exemplar im Museum zu Pau nur noch ein 66 g schweres Stück in der Pariser Sammlung und ein solches von 1 g im British Museum vorhanden. Das untersuchte ist mit einer Schmelzrinde umgeben und 9 zu 5 zu 5 cm groſs. Mit einem starken Magnet lassen sich aus der gepulverten Masse metallische Teile entfernen; der Rest entwickelt beim Übergieſsen mit Salzsäure Schwefelwasserstoff. Im übrigen lieſsen sich u. Mkr. und durch mikrochemische Rkk. Olivin und Enstatit nachweisen. Der Stein gehört zu TSCHERMAK's Enstatit-Chondriten. D. 3,41. (BMfr. **12**. 32—35. 21/3. [Febr.] 89.) NIES.

**St. Meunier**, *Über die schwarze Substanz der Meteoriten.* Der Vf. giebt eine

Zusammenstellung seiner Unterss. der schwarzen Substanz in den von ihm *Chantonnite* genannten Meteoriten. Er bespricht die Erscheinung, daſs sich dieselbe bei den hellen Meteoriten durch Erhitzung bis zur Rotglut herausbilde, daſs aber die Unterss. u. Mkr. zeigten, wie nur die Zwischenmasse, nicht die gröſseren Enstatite und Olivine sich schwärzen. Er beweist, daſs es sich nicht um eine Oxydation handeln kann, da beim Erhitzen unter Luftzutritt die Meteorite nicht schwarz, sondern ockerfarben werden und sich erst beim Erhitzen im Wasserstoffstrome schwärzen. Es wird ferner konstatiert, daſs die Masse nicht an sich magnetisch ist, sondern nur Beimengungen, die sich durch den Magnet ausziehen lassen, diese Eigenschaften verdankt. Auch von organischer Substanz herrührender Kohlenstoff kann nicht mitwirkend sein, da sich die Abwesenheit von organischen Verbindungen durch das Fehlen jeder Rk. auf A., Ä. und Schwefelkohlenstoff beweisen läſst. So charakteristisch die schwarze Substanz für eine ganze Klasse von Meteoriten ist, so wenig ist ihre mineralische Natur aufgeklärt, denn auch die vom Vf. selbst früher angenommene Identität mit einem Fayalit ist unhaltbar, da sie gegen Säuren stark widerstandsfähig ist. Noch wird die Notiz beigefügt, daſs sich aus mehreren Meteoriten beim Erhitzen etwas Kohlensäure entwickelt; so lieferten Steine von Pultusk 1,013% $CO_2$. (BMfr. 12. 76—81. 2/6. [11/4.*] 89.) Nies.

## Analytische Chemie.

**A. E. Johnson**, *Über die kolorimetrische Methode der Bestimmung von Nitraten im Trinkwasser.* Rideal hat (90. I. 144) bei seinen Angaben über die Rk. mit Phenolschwefelsäure nicht die günstigste Art der Ausführung mitgeteilt. Vf. mischt zur Darstellung des Reagens 80 ccm Phenol mit 200 ccm konz. $H_2SO_4$, digeriert acht Stunden auf dem Wasserbade und fügt nach der Abkühlung 420 ccm W. und 140 ccm konz. HCl hinzu. Zur Untersuchung werden in zwei Schalen 10 ccm des zu untersuchenden W. und 10 ccm einer Lsg. von 0,07215 g Kaliumnitrat in 1 l W. (entsprechend 1 Teil Nitratstickstoff in 100 000 Teilen W.) zur Trockne eingedampft. Zu den Rückständen fügt man je 1 ccm der Phenolschwefelsäure, erwärmt 15 Minuten auf dem Wasserbade, bringt in 100 ccm-Kolben fügt $NH_3$ im geringen Überschuſs zu, füllt bis zur Marke auf und vergleicht die beiden Lsgg. kolorimetrisch. Enthält das zu untersuchende W. sehr wenig Nitrate, so dampft man 20—50 ccm ein, wenn sehr viel, weniger als 10 ccm. (ChN. 61. 15.) Bodländer.

**Beschlüsse** *der Versammlung der Chemiker an deutschen Düngerfabriken und der Handelschemiker zur Beratung einer Verbesserung u. Erweiterung der in Halle* 1881 *festgestellten einheitlichen Untersuchungsverfahren.* Zur Bestimmung der wasserlöslichen *Phosphorsäure* der Superphosphate werden 10—20 g in einer Reibschale mit viel W. angerieben u. in eine Maſsflasche abgeschlemmt; dann wird aufgefüllt, unter wiederholtem Schütteln einige Zeit stehen gelassen und filtriert. Das Volum des ungelöst gebliebenen Rückstandes bleibt bei der späteren Berechnung unberücksichtigt. Für die Bestimmung der Phosphorsäure ist die Molybdänmethode mit den Wagner'schen Änderungen allein maſsgebend; die Citratmethode nur dann, wenn sie mit der Molybdänmethode übereinstimmende Resultate liefert, die maſsanalytische Methode ist unzulässig. Über die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure sind keine Beschlüsse gefaſst worden. Zur Bestimmung der unlöslichen Phosphorsäure in Knochenmehl, Fischguano, Fleischdünger, Rohphosphaten und der Gesamtphosphorsäure in Superphosphaten wird die Probe in Königswasser gelöst, bestehend aus drei Teilen Salzsäure, D. 1,12, und 1 Teil Salpetersäure, D. 1,25; Schlackenmehl wird in HCl gel. und dann wird $HNO_3$ zugesetzt. Für die Feuchtigkeitsbestimmung in Superphosphaten werden 10 g der Probe drei Stunden lang auf 100° erhitzt. Für die Bestimmung von Eisen und Thonerde in Rohphosphaten und Guano wird das

Alkoholverfahren von GLASER (**90**. I. 296) als der Prüfung wert empfohlen. Der Stickstoff in Form von Blut, Fleischmehl u. ähnlichen organischen Stoffen wird nach KJELDAHL oder mit Natronkalk bestimmt. Ammoniakstickstoff wird nach KJELDAHL bestimmt; in Abwesenheit anderer Stickstoffverbb. ist auch die Destillation mit 5%iger Natronlauge, Magnesia oder Kalk zulässig: der Salpeterstickstoff in Gemischen ist nach SCHLÖSING-GRANDEAU, LUNGE oder KJELDAHL-JODLBAUER zu bestimmen. Die Wertbestandteile von Phosphaten, Guano, Knochenasche und Salpeter sollen auf den Wassergehalt der Originalprobe reduziert werden. (ZAng. 1889. 690—91 und **90**. 62—63.) BODLÄNDER.

**J. B. Mackintosh**, *Einige Fehlerquellen in Vergleichsanalysen.* Vf. exemplifiziert auf einen Fall, in dem Kupfer auf Arsenik durch Destillation mit Eisenchlorid und HCl geprüft werden sollte. Bei der Vergleichsanalyse hatte das Eisenchlorid kein arsenikhaltiges Destillat geliefert, schien also frei von Arsen zu sein. Da bei Destillation mit dem zu untersuchenden Kupfer Arsen im Destillat gefunden wurde, so schien der Schluſs gerechtfertigt, daſs das Kupfer arsenhaltig sei. In Wirklichkeit aber war es frei davon und hatte nur als Reduktionsmittel gewirkt, indem es die Arsensäure im Eisenchlorid, die nicht flüchtig ist, in flüchtiges Arsenchlorür verwandelte. (JACh.; Anl. **15**. 16—17.) BODLÄNDER.

**F. Beilstein** und **O. v. Blaese**, *Über die quantitative Bestimmung des Antimons.* Unter den Methoden zur Bestimmung des Antimons gilt als exakte die Fällung durch Schwefelwasserstoff, Erhitzen von $Sb_2S_3$ im Kohlensäurestrom und Wägen als solches. Erhitzt man hierbei nicht stark genug, so hält das Antimonsulfür Schwefel zurück; erhitzt man zu stark, so fängt das Antimonsulfür an, sich zu verflüchtigen, so daſs hierdurch Bestimmungsfehler entstehen können. Vff. schlagen nun vor, das Antimon als *antimonsaures Natrium*, $NaSbO_3$, zu bestimmen. Die Löslichkeitsverhältnisse des als $NaSbO_3 + 3^1/_2H_2O$, ausgeschiedenen Salzes sind folgende: 1. An der Luft getrocknetes Salz: a. 1000 Teile W. lösen bei 12,3° 0,31 Teile Salz; b. 1000 Teile A. von 15,8% bei 12,3° = 0,13 Teile Salz; c. 1000 Teile A. von 25,6% bei 12,3° = 0,07 Teile Salz. 2. Frisch gefälltes und gewaschenes Salz: 1000 Teile A. von 25,5% bei 18,1° = 0,0956 Teile Salz. 3. Natron und Soda verringern etwas die Löslichkeit des Natriumantimoniats. 4. Ammoniak und Kalisalze wirken stärker lösend als W. 5. In Eisessig ist das Natriumantimoniat ganz unlöslich. — Zur Vermeidung des Durchgehens des Niederschlages durchs Filter ist ein Zusatz von essigsaurem Natrium dienlich; ein Rückhalt an Natron oder Soda im Niederschlage wird dagegen durch Zusatz von etwas Essigsäure zu dem Waschalkohol (25%ig.) entfernt. In dem Niederschlag schliefslich noch befindliches Natriumacetat wird mittels 50%igen A. ausgewaschen. *Ausführung:* Das gewaschene Schwefelantimon wird mit W. vom Filter gespült, konzentrierte Natronlauge und dann Wasserstoffsuperoxydlsg. (70 ccm) hinzugegeben.

Hierauf wird erwärmt (unter Umrühren), bis Sauerstoff entweicht, dann nach dem Erkalten $^1/_3$ Vol. A. 90% hinzugegeben u. 36 Stunden kalt stehen gelassen. Das abgeschiedene Natriumantimoniat wird dann zunächst mittels Dekantation, dann auf dem Filter gewaschen (Waschfl. 1 l A. 25%, 7 g Natriumacetat, 7 ccm Eisessig), bis keine Schwefelsäurerk. mehr vorhanden, dann mit A. (50% ig, s. o.) nachgewaschen. Dann wird das Filter auf dem Tiegeldeckel verascht, das Natriumantimoniat im Porzellantiegel erhitzt u. hierauf als $NaSbO_3$ gewogen. Aus einer groſsen Reihe ausgeführter Analysen ergiebt sich, daſs dieses Verfahren etwas zu hohe Resultate liefert (gef. z. B. 99,29%, 99,90%, 100,09%, 100,35%, 100,39%, 100,98%), u. erklärt sich dieses durch einen Rückhalt an Natronsalzen im Niederschlage. Es werden so die infolge der geringen Löslichkeit entstehenden Verluste gedeckt, u. sind die Resultate befriedigend. (BPt. [NS.] **1**. 201—7. Jan. [15/4.* 89.] Petersburg. Acad. des sc.) WACHTER.

**Fr. Beilstein** u. **O. v. Blaese**, *Über die Bestimmung des Natrons neben Kali.*

Wo es sich nur um Bestimmung des Natriums handelt, z. B. bei der Bestimmung des Natriums im käuflichen Kalisalpeter, sind die gebräuchlichen Methoden zeitraubend. In solchen Fällen empfiehlt sich nach Vff. die direkte Fällung des Natriums als Natriumantimoniat, $NaSbO_3 + 3^1/_2 H_2O$, auf welches Kalisalze folgendermafsen lösend wirken. Es lösen 1000 Tle. einer Lsg. von:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 164 g | $K_2CO_3$ | in 250 ccm | W. | = 5,14 Tle. | $NaSbO_3$ |
| 48 g | $KNO_3$ | „ „ | „ | = 1,32 „ | „ |
| 60 g | KCl | „ „ | „ | = 1,45 „ | „ |
| 40 g | KCl | „ „ | „ | = 0,79 „ | „ |
| 27 g | KCl | „ „ | „ | = 0,63 „ | „ . |

Die Gegenwart von Kaliumcarbonat ist sonach zu vermeiden, was durch Neutralisieren der Lsg. mit Salzsäure geschehen kann. Im übrigen erhöhen Kalisalze etwas die Löslichkeit des Natriumantimoniates, welche Löslichkeit aber mit steigender Verdünnung abnimmt.

*Ausführung*: In die Lsg. der Alkalien wird Kaliumantimoniat eingetragen und 1 Tag kalt stehen gelassen. Alkoholzusatz ist unzulässig. Der Niederschlag wird dekantiert und dieses Filtrat gemessen (100 ccm = 0,0233 g $NaSbO_3$). Der Niederschlag wird auf dem Filter zunächst mit wss. Kaliumacetatlsg. (7 : 1000), dann mit A. (50 %ig) ausgewaschen u. nach dem Glühen im Porzellantiegel als $NaSbO_3$ gewogen. Bringt man eine Korrektur durch Addition von 0,0233 g $NaSbO_3$ auf 100 ccm erstes Filtrat (s. o.) zu der gefundenen Menge $NaSbO_3$ an, so wird eine namentlich für technische Analysen genügende Genauigkeit erzielt. Resultate: $Na_2O$ ber. = 0,0488, gef. = 0,0471; ber. = 0,0488, gef. = 0,0484; ber. = 0,0732, gef. = 0,0727; ber. = 0,0975, gef. = 0,0983. (BPt. [NS.] 1. 209—11. Jan. [16/5.* 89.] Petersburg. Acad. des sc.) WACHTER.

**A. Stutzer**, *Die Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde in Phosphaten.* Sowohl gegen die ältere Methode der Bestimmung von Thonerde und Eisen als Phosphat, als auch gegen das Alkoholverfahren von E. GLASER (**90**. I. 296) wendet Vf. ein, dafs es jedenfalls zuverlässiger ist, Eisenoxyd und Thonerde frei von anderen Verbb. zur Auswage zu bringen, als sie als Phosphate zu wägen und die Hälfte des Gewichts als Eisenoxyd und Thonerde zu berechnen. Vf. pipettiert von der salzsauren Lsg. des Rohphosphats einen aliquoten Teil (entsprechend 1 g) ab, macht durch $NH_3$ ammoniakalisch und dann durch Essigsäure schwach sauer. Das Eisen-Thonerde-Phosphat wird abfiltriert, ausgewaschen und mit dem Filter in 150 ccm Molybdänlsg. gebracht. Man rührt 5 Minuten lang stark um oder erwärmt die Mischung einige Zeit auf dem Wasserbade, filtriert ab, macht das Filtrat schwach ammoniakalisch und erwärmt 10 Minuten auf dem Wasserbade. Man sammelt Eisenoxyd und Thonerde auf dem Filter, löst zur Abscheidung von geringen Mengen Molybdänsäure in HCl, fällt wieder mit $NH_3$ und erhält jetzt Eisenoxyd und Thonerde völlig frei von allen anderen Beimengungen. (ZAng. 1890. 43—44. Bonn.) BODLÄNDER.

**Alexander Johnstone**, *Nachweis von Eisen in organischen Geweben.* Man erhitzt die Substanz kurze Zeit mit reiner konz. $HNO_3$, verd. mit W. und versetzt mit einer Lsg. von Rhodankalium oder Ferrocyankalium. Bei Ggw. von Eisen wird die Oberfläche des Gewebes und ein Teil der Fl. rot, bezw. blau gefärbt. (ChN. **61**. 24. Edinbourgh.) BODLÄNDER.

**Hermann Thoms**, *Über eine empfindliche Kupferreaktion.* Spuren von in W. gelöstem Kupferoxydsalz, welche selbst durch Kaliumferrocyanid nicht mehr nachgewiesen werden können, werden mittels Jodkalium sicher erkannt, indem durch letzteres das Cuprisalz zu Cuprosalz reduziert wird, wobei sich Jod ausscheidet, und die Lsg. sich gelb färbt. Vf. stellte zur Feststellung der Empfindlichkeit der Rk. eine Reihe von Versuchen an, von welchen folgende erwähnt seien. 1. Löslichkeitsverhältnis-Cuprisulfat: W. = 1 : 100 000: a. mit Ammoniak keine Veränderung, b. nach Hinzufügung einiger

gäbe. Die Ursache dieses Fehlers ist nach den Verss. der Verff. offenbar. Zur Vereinfachung der Sache nehmen dieselben an, daſs bei der Invertierung die Saccharose ihr Gewicht nicht ändert. Als normalen Invertzucker bezeichnen Vff. ferner das Gemenge von Lävulose u. Dextrose zu gleichen Gewichten, welches, wenn es dasselbe Gewicht hat, wie die Saccharose, aus welcher es entstanden, $\alpha_D = -21{,}16°$ bei 15° für eine Lsg. von 20% zeigen muſs. Ist A die von 1 dcm der Fl., in welcher man die Gewichte x und y von Saccharose u. Invertzucker sucht, bewirkte Ablenkung, A′ die Ablenkung der durch eine starke Säure ohne Konzentrationsänderung invertierten Fl. u. $\alpha_D = +67{,}31°$ u. $\alpha_D = -24{,}31°$ das Rotationsvermögen der Saccharose u. des Invertzuckers, so hat man für x u. y:

$$\frac{67{,}31}{100}\,x - \frac{24{,}31}{100}\,y = A \text{ und } \frac{24{,}31}{100}\,(x + y) = A'.$$

Die erhaltenen Resultate sind häufig ungenau. Im Gegenteil zu dem, was die erste Gleichung annimmt, ist der in den natürlichen oder industriellen Zuckerarten präexistierende Invertzucker normal, da er die Einw. starker Säuren nicht erlitten hat, u. sein Rotationsvermögen, zuerst nahe $\alpha_D = -21{,}16°$, vermehrt sich während der Inversion beträchtlich. Nimmt man an, daſs dieses Vermögen auch $\alpha_D = -24{,}31°$ wird, so zeigt die Rechnung einen Fehler zu Gunsten der Saccharose, welcher mit dem Gewichte des präexistierenden Invertzuckers zunimmt (1,133% mit 3 Tln. Saccharose u. 1 Tl. Invertzucker, 3,40% für gleiche Teile u. 10,2% für 1 Tl. u. 3 Tle.). Indes übertreibt die Rechnung den begangenen Fehler, denn Vff. haben gezeigt, daſs bei der Behandlung von Saccharose u. von normalem Invertzucker mit starken verd. Säuren, das Prod. in dem ersten Falle viel stärker linksdrehend ist, als in dem zweiten, denn die Lävulose modifiziert sich unter dem Einflusse starker Säuren in dem Augenblicke, wo sie durch Inversion entsteht, viel stärker, als wenn sie vorher im normalen Zustande gebildet ist. Bei einem krystallisierten Zucker, der arm an Invertzucker ist, tritt der Irrtum wenig hervor u. bleibt unbemerkt, weshalb die Methode auch in solchen Fällen unbedenklich angewandt wird. Das Vorausgehende erklärt indes das Versagen derselben, wo es sich um an Invertzucker reiche Zucker handelt.

Als Mittel, um diese Mängel zu vermeiden, könnte man an den Ersatz der starken Säuren, z. B. durch Essigsäure denken, welche die Saccharose invertiert, ohne die Lävulose zu modifizieren. Indes ist hierbei nach den Erfahrungen der Vff. Gegenwart fremder Salze hinderlich. Alkalische Acetate, welche die Inversion der Saccharose durch überschüssige starke Säuren nicht verhindern, hemmen die Inversion selbst bei sehr groſsem Überschusse von Essigsäure. Bei Gegenwart von 1 Mol. Na-Acetat wird 1 Mol. Saccharose selbst bei 100° während ½ Stunde nicht invertiert durch Essigsäure, die bis zu 80 Mol. angewandt ist. Die Übereinstimmung zwischen den Resultaten, welche bei diesen Verss. auf optischem Wege u. mittels der Cu-Methode erhalten wurden, zeigt, daſs dieselben nicht etwa nur von dem Einflusse der Acetate auf die Drehung abhängen. Die Citrate, Formiate, Lactate und Tartrate, sowie die Acetate von Blei und Zink verhalten sich in ähnlicher Weise. Das Acetat von Kalk hat weniger Wirkung. Die Salze starker einbasischer Säuren (HCl, HBr, HJ, $HNO_3$, $HClO_3$) verhindern die Inversion durch Essigsäure nicht. Die neutralen Salze der starken zweibasischen Säuren vermindern sie, wenn ihr Metall einwertig ist (K, Na), aber nicht, wenn es zweiwertig ist (Zn, Cd, Mg, Mn). Die sauren Salze der mehrbasischen Säuren wirken nicht hemmend auf die Inversion durch Essigsäure. Einige (Disulfate, Dioxalate) rufen sie selbst hervor. (Cr. **109**. 867—70. [2/12°. 89.].) SACHSSE.

**W. H. Wiley,** *Notizen die Bestimmung des Zuckers betreffend.* Vf. hat schon früher (1881) einen Zucker beschrieben, der auf polarisiertes Licht ohne Einfluſs ist,

und neuere Unterss. über die Säfte von Sorghum und von Zuckerrohr haben ergeben, daſs derselbe ein natürliches Prod. des Sorghums und des Zuckerrohrs sei und sich nicht erst während des Fabrikbetriebes bildet. In 4 Reihen von Saftuntersuchungen fand sich im Durchschnitt jeder Reihe:

| | Direkte Polarisation | Polarisation nach der Inversion | Reduzierender Zucker |
|---|---|---|---|
| 1 | 14,87% | 14,90% | 1,32% |
| 2 | 14,82% | 14,83% | 1,25% |
| 3 | 14,53% | 14,72% | 1,22% |
| 4 | 14,54% | 14,60% | 1,18% |

Also nur in der dritten Reihe erscheint der reduzierende Zucker aktiv gewesen zu sein (vgl. auch MAUMENÉ **88.** 97). Vf. scheint anzunehmen (aus der mir vorliegenden Wiedergabe der Arbeit sind des Vf. Ansichten nicht deutlich zu ersehen), daſs in den Zuckersäften Invertzucker und Dextrin vorhanden seien, und daſs die Linksdrehung des ersteren durch die Rechtsdrehung des letzteren aufgehoben werde; auch bei der Inversion bleibt das Dextrin unverändert, und so kommt es, daſs der reduzierende Zucker, der eben ein Gemisch von Invertzucker und Dextrin ist, optisch inaktiv ist. Allerdings hat WINTER (**88.** 1317) nachgewiesen, daſs der im Rohrzucker natürlich vorhandene reduzierende Zucker keine Lävulose enthält, und daſs der Invertzucker sich erst im Fabrikbetriebe bildet. Vf. hat aber Zuckersäfte von reifem gesunden Zuckerrohr untersucht und darin bei direkter Polarisation 14,49%, bei Polarisation nach der Inversion 14,67% Saccharose gefunden, während die Menge des reduzierenden Zuckers 0,5% betrug. Die Zunahme von 0,19% bei der Inversion würde genau dem theoretischen Einfluſs von 0,5% Invertzucker entsprechen. Daſs bei rationellem Betrieb die Menge des während der Verarbeitung gebildeten Invertzuckers auf ein Minimum herabsinken kann, ergaben Versuche über die Inversion beim Eindampfen im Yaryan-Vierkörperapparat, bei denen die Menge des Invertzuckers fast gar nicht zunahm. Daraus schlieſst Vf., daſs der in den Syrupen und Melassen von Rohrzucker vorhandene Invertzucker nur von dem reifen Zuckerrohr herrühren kann. Bei der groſsen Menge der auſser der Saccharose in den Säften vorhandenen optisch aktiven Substanzen ist es erklärlich, daſs groſse Fehler und Steuerdefrauden vorkommen können, wenn der Zuckergehalt solcher Säfte nur durch einfache Polarisation ermittelt wird. (Bull. 4 der Ch. Soc. Washington. 22—26. NZRb. **23.** 247—49.) BODLÄNDER.

**Paul Guttmann,** *Zur quantitativen Zuckerbestimmung im Harn mittels Gärung.* EINHORN hatte einen Apparat zur Zuckerbestimmung im diabetischen Harn empfohlen, in dem der Zucker durch Preſshefe vergärt, und aus der $CO_2$-Menge der Gehalt desselben angezeigt wird. Vf. hat diesen Apparat durch Hrn. HIRSCHFELD prüfen lassen. Zunächst konnte festgestellt werden, daſs in dem EINHORN'schen Gärungsröhrchen nicht die gesamte entwickelte $CO_2$ aufgefangen wird, ein Verlust, welcher sich aus der Form des Apparates erklärt. Die Zuckerprozentzahlen weichen nicht sehr erheblich vom wahren Werte ab, wenn es sich um Lagg. von höchstens 1% Zucker handelt; daher ist der Apparat klinisch brauchbar, wenn bei sorgfältiger Handhabung und nachträglicher Prüfung, ob die Vergärung beendet sei, der Zuckerharn nicht mehr als 1% Zucker enthält. Überschreitet der Zuckergehalt diese Menge, so sind die Resultate nicht brauchbar, denn wegen der Notwendigkeit, solche Harne zu verdünnen, wächst der mäſsige Fehler, welcher schon bei 1% in dem Ergebniſs liegt, durch die Multiplikation mit dem Verdünnungsquotienten beträchtlich an. Diese Verd. beträgt nach EINHORN's Vorschrift bei Harnen von D. 1,022 bis 1,028 schon das Fünffache, bei noch schwereren Harnen, wie sie häufig vor-

kommen, das Zehnfache. Endlich werden, wenn auch selten, Harne von 2—3% Zuckergehalt bei dauernd niedriger, unter 1,018 bleibender D. beobachtet. Da diese nach EINHORN's Vorschrift nicht verd. zu werden brauchen, so würden sie in dessen Apparat nur 1% Zucker anzeigen.

Dagegen erinnert Vf. an das Verfahren der Bestimm. durch Feststellung von D. der Traubenzucker enthaltenden Fl. vor und nach der Gärung (Methode von ROBERTS, Med. Journ. Edinbourgh 1861. 326), welche durch viele wissenschaftliche Prüfungen als brauchbar nachgewiesen worden ist. Vf. empfiehlt dieses Verfahren: Man füllt in ein Standgefäfs 100—120 ccm Harn, versetzt mit 5—10 g frischer Preſshefe, nachdem man durch ein Aräometer $D.^{15}$ festgestellt hat, läfst vergären — bei mehr als 3% Zucker haltigen Harnen dauert die Gärung allerdings 48 Stunden —, weist die vollständige Vergärung durch die TROMMER'sche Probe nach und ermittelt wieder $D^{15}$. Nach der Formel von WORM-MÜLLER (**84**. 331) wird der Zuckergehalt berechnet. (DMW. **16**. 7—9. 2/1. Berlin. Verein f. innere Med.) PROSKAUER.

**J. Geyer**, *Über den Wert der Phenylhydrazinzuckerprobe.* Vf. bestätigt die Angabe von THIERFELDER (**87**. 843), dafs glykuronsaures Kali mit Phenylhydrazin eine ganz ähnliche Verb. eingeht wie Zucker. Da nun aber durch FLÜCKIGER nachgewiesen ist, dafs Glykuronsäure in gepaarten Verbb. ein Bestandteil der im normalen Harn vorkommenden reduzierenden Substanz ist, so ist die von FISCHER (**87**. 638) vorgeschlagene Methode, durch die Phenylhydrazinprobe die Ggw. von Zucker im Harn nachzuweisen, nicht zuverlässig. (Wien. Med. Pr. 1889. Nr. 43; PZtg. **34**. 683.) BODLÄNDER.

**Boymond**, *Die Anwendung der Trichloressigsäure zum Nachweis und zur Bestimmung des Albumins.* MARSAULT und LANGUEPIN haben albuminöse Urine beobachtet, die sich durch Wärme koagulieren liefsen, deren Fällung sich aber wieder in Essigsäure löste. PATEIN hat (**89**. II. 714) diese Thatsache auf die Existenz eines besonderen Albumins zurückgeführt. Vf. hat solche Urine ebenfalls mehrfach beobachtet und empfiehlt für dieselben die Anwendung von Trichloressigsäure, weil diese die fragliche Modifikation des Albumins fällt, ohne sie zu modifizieren. Man kann die Trichloressigsäure fest oder flüssig anwenden. Im ersteren Falle wirft man ein Stückchen in den Urin, welches zu Boden sinkend sich allmählich auflöst und eine Trübung erzeugt. Wendet man eine konz. Lsg. der Säure an, so schichtet man den zu prüfenden Urin über dieselbe. Es bildet sich ein charakteristischer Ring an der Berührungsstelle, ähnlich wie mit Salpetersäure, indes ohne Eintritt von Färbung. Ist der Urin reich an harnsauren Salzen, so vermeidet man die allen Rkk. gemeinsame Ursache einer Täuschung dadurch, dafs man den Urin mit destilliertem W. verdünnt. (SchW. **27**. 370—71. 1/11. 89.) SACHSSE.

**Frédéric Seiler**, *Bestimmung des Harnstoffs.* Vf. hat eine Tabelle berechnet, aus der man ablesen kann, wie viel Gramm Harnstoff 1 ccm durch Umsetzung von Harnstoff mit Natriumhypobromit erhaltener Stickstoff, gemessen bei Temperaturen von 5—22° und bei Barometerdrucken von 700—740 mm entspricht. Da es fast unmöglich ist, den Stickstoff vollständig aus der Hypobromitlsg. zu entfernen, so hat Vf. statt des theorischen Verhältnisses 1 g Harnstoff = 370 ccm Stickstoff von 0° und 760 mm Druck seiner Tabelle das Verhältnis zu Grunde gelegt, 1 g Harnstoff = 360,5 mm Stickstoff von 0° und 760 mm oder 1 ccm Stickstoff = 0,002 774 g Harnstoff. (SchwW. **27**. 383—87; Bern. Laborat. von Prof. Brunner.) BODLÄNDER.

**Ch. L. Parsons**, *Maſsanalytische Bestimmung von Fett in Milch.* Man giebt in eine schlanke Flasche von ca. 250 ccm Inhalt 100 ccm Milch, 10 ccm Ätznatronlsg. (1 : 2), ca. 5 ccm alkoh. Seifenlsg. (1 Unze = 28,35 g Kernseife auf 1 Gallon = 4,54 l 95%iger A.) und schliefslich 50 ccm reines Gasolin. Die geschlossene Flasche wird zunächst einige Sekunden und in der nächsten halben Stunde noch 5—6mal in etwa gleichen Zwischenräumen kräftig geschüttelt. Nach dem letzten Schütteln beobachtet

man einige Minuten, ob das Gasolin nach oben steigt. Ist dies nicht der Fall, so versetzt man wieder mit etwa 5 ccm der alkoh. Lsg. und kehrt, sobald keine Blasen mehr nach oben steigen, die Flasche langsam um und wieder zurück. Dies kann wiederholt werden, bis vier Portionen A. zugefügt sind, oder hinreichende Scheidung der Schichten erfolgt ist. Gewöhnlich erfolgt die Scheidung schon nach dem ersten Zusatz der A.-Lsg. Sobald die obere Schicht völlig klar ist, pipettiert man 25 ccm derselben in ein Fläschchen von etwa 70 ccm Inhalt, dessen Hals abgeschrägt und so lang u. dünn ist, dafs er bequem in den oberen Teil einer etwa 9 inch (1 inch = 2,54 cm) langen Mefsröhre pafst, die so weit ist, dafs der Raum von 5 ccm zwischen $7^1/_2$ und 8 inch einnimmt. Die Skala der Mefsröhre mufs noch 0,05 ccm ablesen lassen. Man verdampft nun das Gasolin vorsichtig, fügt zu dem hinterbleibenden Fett zwei Tropfen Essigsäure und trocknet $1^1/_2$ Stunde bei 118—124°. Sodann bringt man das Fett aus dem Fläschchen langsam in die zuvor erwärmte Mefsröhre, läfst bei derselben Temperatur das Fläschchen etwa 10 Minuten abtropfen und überträgt den letzten Tropfen durch Abstreifen. Man läfst die Mefsröhre erkalten bis zum ersten Anzeichen von Erstarrung des Fettes, hält sie dann einen Augenblick in der geschlossenen Hand, liest ab und entnimmt den dem Fettvolum entsprechenden Fettgehalt der Milch aus einer vom Vf. aufgestellten Tabelle. (ChZ. Rep. **13**. 308. 16/11. 89.) SACHSSE.

**J. Klein**, *Vergleichende Milchfettbestimmungen in der Versuchsstation Proskau 1888/89*. Vf. hat bereits früher (**89**. I. 397) gefunden, dafs sämtliche bisher nach gewichtsanalytischen Methoden ausgeführte Fettbestimmungen um ca. $^1/_{10}$ % zu niedrig ausgefallen seien. Da dieser Satz häufig angegriffen und besprochen worden ist, wurden neue Verss. angestellt. Die RÖSE'sche Methode ergab gut mit dem ADAMS'schen Verfahren übereinstimmende Werte auch bei saurer Milch, während ein Zusatz von Borax teilweise die Resultate beeinflufste. Gegenüber diesen beiden Methoden ergab die Seesandmethode wieder zu niedrige Resultate, doch ist es auch möglich, dafs die beiden ersteren Methoden etwas zu hoch ausgefallen sind. Die für die Ausführung nach ADAMS benutzten Papierstreifen waren vorher vollkommen entfettet; um aber vor jedem Fehler sicher zu sein, wurden Verss. angestellt, ob nicht in den aufgetrockneten Harzseifen der Papierstreifen beim Aufsaugen der Milch derartige Veränderungen vor sich gingen, dafs dieselben in Ä leichter l. würden. Die anderen Fragen bezogen sich darauf, ob nach der Gipsmethode bei gewöhnlicher Extraktionsdauer das Fett völlig extrahiert werde; es zeigte sich hierbei eine zwei- und fünfstündige Extraktion, und gegenüber den Zahlen, die mit A. ausgezogenen Papierstreifen erhalten waren, auch eine zehnstündige Extraktion für noch nicht ausreichend. Versuchsreihen nach der ADAMS'schen Methode mit ausgeglühten Astbeststreifen und mittels A. ausgezogenen Papierstreifen ergaben schon nach halbstündiger Extraktionsdauer übereinstimmende Resultate. Auch bei entharzten Papierstreifen war nach der nämlichen Zeit die Extraktion durchaus hinreichend. Wird die ADAMS'sche Methode bei Benutzung mit A. extrahierter Papierstreifen als richtig anerkannt, so weist mithin das ältere Gipsverfahren, resp. das SOXHLET'sche eine Differenz von 0,11 % auf Die Seesandmethode dürfte noch niedrigere Resultate ergeben. Folglich erhält Vf. seine eingangs wiedergegebene Behauptung aufrecht. (MZ. **18**. Beilage: kl. Milchztg. 894—95). PROSKAUER.

**Hugo Nördlinger**, *Beiträge zur Fettanalyse*. Vf. hat früher (**89**. I. 640) darauf aufmerksam gemacht, dafs der Gehalt an freien Fettsäuren unter Umständen zum Nachweis von Verfälschungen von Ölen dienen kann. Vf. teilt jetzt Unterss. von reinen unverdorbenen Ölsorten und daraus gewonnenem Fett mit. Die Extraktion erfolgte mit Petroleumäther und die Titration direkt in dem ausgewogenen Fettextrakt; die Ergebnisse der Titration sind auf Ölsäure berechnet. Es enthalten von:

| | 100 Tle. Saat | | Prozentgehalt der freien Säuren im Gesamtfett, direkt bestimmt |
|---|---|---|---|
| | freie Fettsäuren | Gesamtfett | |
| Rübsen, Brassica rapa . . . . | 0,42 | 37,75 | 1,10 |
| Kohlreps, Brassica campestris . | 0,32 | 41,22 | 0,77 |
| Mohn, Papaver somniferum . . | 3,20 | 46,90 | 6,66 |
| Erdnüsse, Arachis hypogaea, Kerne | 1,91 | 46,09 | 4,15 |
| „ „ „ Hülsen | 1,91 | 4,43 | 43,10 |
| Sesam, Sesamum orientale . . . | 2,21 | 51,59 | 4,59 |
| Ricinus, Ricinus communis . . | 1,21 | 46,32 | 2,52 |
| Palmkerne, Elais guinensis . . | 4,19 | 49,16 | 8,53 |
| Coprah, Cocos nucifera . . . . | 2,98 | 67,40 | 4,42 |

Bei Gewinnung der Öle durch Pressen bleibt ein Teil der freien Säuren nach der ersten Pressung zurück; deshalb sind auch die früher (89. I. 640) mitgeteilten Resultate für den Gehalt der Speiseöle an freien Fettsäuren ausnahmslos niedriger. Bei Unters. unverdorbener Ölkuchen ergab sich:

| | | 100 Tle. Kuchen enthalten | | 100 Tle. Gesamtfett enthalten freie Fettsäuren, direkt bestimmt |
|---|---|---|---|---|
| | | freie Fettsäuren | Gesamtfett | |
| Rapskuchen | Minimum . . | 0,72 | 7,67 | 8,39 |
| | Maximum . . | 1,02 | 9,70 | 13,23 |
| | Mittel . . . | 0,93 | 8,81 | 10,55 |
| Mohnkuchen | Minimum . . | 3,72 | 8,92 | 43,70 |
| | Maximum . . | 6,86 | 10,34 | 70,70 |
| | Mittel . . . | 5,66 | 9,63 | 58,89 |
| Erdnußkuchen | Minimum . . | 0,37 | 5,70 | 6,45 |
| | Maximum . . | 4,92 | 12,47 | 39,42 |
| | Mittel . . . | 1,42 | 7,65 | 18,62 |
| Sesamkuchen | Minimum . . | 2,66 | 11,20 | 20,24 |
| | Maximum . . | 7,80 | 21,90 | 58,62 |
| | Mittel . . . | 6,15 | 15,44 | 40,29 |
| Palmkernkuchen | Minimum . . | 0,62 | 8,00 | 6,28 |
| | Maximum . . | 3,16 | 14,70 | 26,21 |
| | Mittel . . . | 1,47 | 10,39 | 14,28 |
| Palmkernmehl | 1 Probe . . . | 1,55 | 18,68 | 8,29 |
| Kokoskuchen | Minimum . . | 0,91 | 10,10 | 7,27 |
| | Maximum . . | 1,63 | 16,11 | 13,88 |
| | Mittel . . . | 1,39 | 13,11 | 10,51 |
| Leinkuchen | Minimum . . | 0,43 | 6,82 | 4,00 |
| | Maximum . . | 0,06 | 10,80 | 15,50 |
| | Mittel . . . | 0,75 | 8,81 | 9,75 |
| Ricinuskuchen | Minimum . . | 0,68 | 4,80 | 8,33 |
| | Maximum . . | 1,74 | 8,17 | 28,72 |
| | Mittel . . . | 1,27 | 6,53 | 20,07 |

(ZA. **29**. 6—13.) BODLÄNDER.

**St. Bendzyński** und **H. Rufi**, *Zur Kenntnis des Butterfettes.* Beim Ranzigwerden der Butter werden nicht die flüchtigen, löslichen, sondern die unl. Fettsäuren zuerst frei. Die flüchtigen Fettsäuren entstehen erst in ziemlich vorgeschrittenen Stadien der Zers. Zur direkten Bestimmung der freien Säuren werden 10—20 g Butterfett in Ä. gelöst und mit trockenem Kalkhydrat 24—48 Stunden digeriert. Es wird filtriert, wobei Ölsäure, deren Kalksalz in Ä. l. ist, in das Filtrat geht und nach dessen Eindampfung und Veraschung aus der Menge des Kalkes berechnet wird. Die Kalksalze der Palmitin- u. Stearinsäure sind in Ä. unl.; der mit Ä. gut ausgewaschene

Nd. derselben wird mit $H_2SO_4$ zersetzt, und die freien Fettsäuren werden vom mit ausgeschiedenen Gips durch Ä. getrennt und nach Abdampfen des Ä. gewogen. Mit den so direkt gefundenen Zahlen stimmten die durch Titration der Lsg. der Butter in einem Gemisch von A. und Ä. erhaltenen gut überein. Als Indikator muſs Phenolphtaleïn gebraucht werden, da Lackmus durch Ölsäure nicht gerötet wird. (Vgl. Stockmeier, **89**. II. 1031). Mit Hilfe der Benedikt'schen Methode (**87**. 468) der Behandlung mit Essigsäureanhydrid gelang es dem Vf., die Ggw. von Oxysäuren in frischer Butter nachzuweisen. (ZA. **29**. 1—6. Bern.) Bodländer.

**A. W. Stokes**, *Schnelle Bestimmung des Fettes in der Milch*. Im Anschluſs an seine frühere Mitteilung (**89**. I. 396) teilt Vf. seine Ausführungsweise der von Werner Schmid (**88**. 1140) angegebenen Methode der raschen Fettbestimmung mit. In ein bis zum Gehalt vom 50 ccm kalibriertes Rohr pipettiert man 10 ccm der Milch; wenn sie frisch ist, bezw. wägt 10 g ab, wenn die Milch sauer ist, und fügt 10 ccm konz. HCl zu. Man kocht die Mischung unter beständigem Schütteln, bis sie braun wird, läſst drei Minuten stehen, wobei die Farbe dunkler wird, kühlt durch Eintauchen in W., füllt mit Ä. bis zur 50 ccm-Marke, verkorkt das Rohr, schüttelt die Mischung eine halbe Minute, läſst 5 Minuten absetzen, pipettiert 20 ccm von der äth. Schicht in eine tarierte Schale, dampft im Wasserbade den Ä. ab und wägt das zurückbleibende Fett. Die Ggw. von Fett in dem Ä. ermöglicht genaues Abpipettieren. Man notiert nun, wieviel Kubikzentimeter der äth. Lsg. in dem Rohre zurückbleiben; hierbei zeigt sich manchmal die Schwierigkeit, daſs an der Grenze beider Schichten etwas Caseïn sich befindet. Nimmt man an, daſs $^3/_4$ der Caseïnschicht zum Ä. gehören, so kommt man der Wahrheit sehr nahe. Die Berechnung ergiebt sich von selbst. Ein länger als zwei Minuten dauerndes Kochen bewirkt, daſs eine karamelähnliche Substanz in die äth. Lsg. geht. Verss. mit 12 verschiedenen Milchproben ergaben, daſs die nach dieser Methode gefundenen Werte mit den aus dem Verdampfungsrückstande u. dem D. der Milch nach der Hehner-Richmond'schen Formel (**88**. 341) berechneten sehr genau übereinstimmen. Die Ausführung der Analyse erfordert 20 Minuten Zeit. (ChN. **60**. 214—15.) Bodländer.

**Rowland Williams**, *Die Jodabsorption ätherischer Öle*. Gegenüber den Bemerkungen von Cripps (**90**. I. 360) u. Snow (**90**. I. 361) zu des Vf.'s Arbeit über diesen Gegenstand (**89**. II. 864) hebt Vf. hervor, daſs die Bestimmungen der Jodabsorption mit dem verdächtigen und dem reinen Öle immer unter gleichen Bedingungen, also namentlich bei gleich langer Dauer der Einw. des Jods auf das Öl vorgenommen werden müssen. Eine Dauer von vier Stunden hält Vf. in vielen Fällen für zweckmäſsiger als eine längere, weil z. B. ein Pfefferminzöl innerhalb von vier Stunden weit weniger Jod absorbiert als ein Terpentinöl, mit dem es verfälscht ist, in der gleichen Zeit; bei längerer Einw. des Jods nimmt die Absorption des Terpentinöls nur wenig, die des Pfefferminzöls sehr bedeutend zu, so daſs die Unterschiede zwischen beiden immer kleiner werden, und die Erkennung von Beimengungen erschwert wird. (ChN. **60**. 261—62.) Bodländer.

**R. Gans**, *Zur Prüfung einer üblichen Methode der Bestimmung von Weinstein, Weinsäure und Äpfelsäure*. Nach Borgmann (Anleitung zur chemischen Analyse des Weines dampft man für die Bestimmung des Weinsteins 50 ccm Wein in einer Porzellanschale unter Zugabe von etwas Quarzsand auf dem Wasserbade zur Sirupdicke ein, fügt 70 ccm 96%igen A. unter Umrühren zu, läſst 12 Stunden bei niederer Temperatur stehen, filtriert, wäscht die ausgeschiedene M. mit A., bis das Filtrat feuchtes Lackmuspapier nicht mehr rötet, bringt Filter samt Inhalt in die Schale, l. in h. W., filtriert und titriert mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge. Das Filtrat vom Weinstein wird in zwei gleiche Teile geteilt, deren einen man genau mit $^1/_{10}$ Normalalkalilösung neutralisiert und dann mit dem anderen vermischt; die Fl. wird mit Quarzsand zur Sirupkonsistenz eingedampft u. weiter so behandelt wie bei der Bestimmung

des Weinsteins. Vf. prüfte diese Methoden an künstlichen Gemischen von Invertzucker aus Hattersheim mit Weinstein, Weinsäure und Äpfelsäure. Er fand, dafs in zuckerreichen Lagg. ein Teil der Weinsäure nicht abgeschieden wird, andererseits ein Teil der freien Weinsäure im Sirup trotz nachhaltigen Auswaschens zurückbleibt. Da bei der Weinsäurebestimmung auch saures äpfelsaures Kali mit fällt u. namentlich reichlich bei Abwesenheit von Zucker mitgerissen wird, so ist die Weinsäurebestimmung auch aus diesem Grunde mit grofsen Fehlern behaftet. Die Apfelsäurebestimmung ist nur bei Ggw. von viel Zucker annähernd genau. (ZAng. 1889. 669—71. Geisenheim.)
BODLÄNDER.

**Henry Lajoux**, *Milch gesunder und kranker Kühe.* Vf. beschreibt die in seinem Laboratorium geübte Methode der Milchunters. Dieser Beschreibung schickt er eine Besprechung der einzelnen Bestandteile der Milch: des Fettes, des Caseïns (Albumins, der Albumose und Laktoproteïns, welche letzteren drei als identisch anzusehen sind), unter spezieller Berücksichtigung der Arbeiten von DUCLAUX, MILLON und COMMAILLE, BOUCHARDAT u. QUÉVENNE u. A., des Milchzuckers u. Mineralstoffe voraus.

Die Bestimmung von D. führt Vf. mittels eines kontrollierten QUÉVENNE'schen Laktodensimeters aus; von Frauenmilch werden 5—10 ccm im Pyknometer gewogen. — Die Bestimmung der fixen Bestandteile geschieht durch Eindampfen von 10 ccm in einer Porzellanschale, das Trocknen des Rückstandes in einem Heifsluftbad nach WIESENEGG, welches mittels eines d'ARSONVAL'schen Regulators auf 95° gehalten wird, bis Gewichtskonstanz eingetreten ist, bezw. bis die Gewichtsabnahme innerhalb eines Zeitraumes von $^1/_2$ Std. nicht mehr als 0,001 g bis 0,002 g beträgt. Zur Feststellung des Aschengehaltes benutzt man den Trockenrückstand. Um die Phosphorsäure festzustellen, l. man die Asche in HCl, fällt nach JOULIE mit Magnesiumcitrat und Ammoniak, löst den Nd. wieder auf und titriert mit Urannitrat. Für die Fettbestimmung wird die Milch mit feinem Sand eingetrocknet und das Anhaften an die Wandungen durch Umrühren mit einem Platinspatel verhindert. Die M. wird dann zerkleinert, in ein Glasrohr mit ausgezogenem Ende, das mit Asbest gefüllt ist, hineingebracht und mit Ä. extrahiert. — Für die Zuckerbestimmung dient das polarimetrische Verfahren: Fällen der Milch mit bas. Bleiacetat unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure, Filtrieren und Ermittelung der Drehung im 200 mm Rohre. Die Grade werden mit $2 \times 2{,}062 \frac{1000}{1020\,t}$ (t = Temperatur) multipliziert, um die Milchzuckermenge in 1 l zu erhalten. Falls die letzteren sehr genau bestimmt werden soll, wie z. B. bei Frauenmilch, wird das Filtrat von der Bleifällung mittels Kupferlsg. nach der Methode VIOLETTE titriert. — Die Caseïnbestimmung geschieht nach E. DUCLAUX. (RFa. **3**. 66—71. 82—87. Nov. u. Dez. 89. REIMS.)
PROSKAUER.

**R. A. Cripps**, *Die Jodabsorption ätherischer Öle.* Wenn es auch richtig ist, dafs, wie WILLIAMS (**89**. II. 864) hervorgehoben hat, die Bestimmung der Jodabsorption ein gutes Unterscheidungsmittel für ätherische Öle bilden kann, so haben doch derartige Bestimmungen gar keinen Wert, wenn sie nicht unter genau den gleichen Bedingungen angestellt werden. DAVIES hat (**89**. I. 757) gezeigt, dafs manche ätherische Öle nur langsam auf Öl wirken, u. dafs es deshalb nötig ist, die Digestion über Nacht fortsetzen zu lassen. Die Werte von DAVIES weichen deshalb sehr von denen von WILLIAMS ab, der nur kurze Zeit das Jod auf die Öle einwirken liefs, u. noch andere Zahlen hat SNOW (**89**. II. 303) erhalten, der eine 40 stündige Digestion eintreten liefs. Vf. giebt eine Zusammenstellung der von den drei Vff., sowie von BARENTHEIN (Ar. **86**. Oktober) erhaltenen Werte, die allerdings enorme Abweichungen voneinander zeigen, so erhielt z. B. für Nelkenöl WILLIAMS die Werte 155,5—179,8, BARENTHEIN 270,0, DAVIES 349,5—366,6 u. SNOW 467. Auch die Temperatur spielt eine grofse Rolle, u. man erhält sehr verschiedene Werte, wenn man die 18 stündige

Digestion, welche Vf. vorschlägt, im Sommer oder im Winter vornimmt. (ChN. **60**. 236.) BODLÄNDER.

**H. W. Snow**, *Nachweis von Verfälschungen ätherischer Öle.* Vf. macht darauf aufmerksam, daſs nicht WILLIAMS (**89**. II. 864) zuerst die Anwendung der HÜBL'schen Jodabsorptionsmethode zur Untersuchung ätherischer Öle vorgeschlagen habe, sondern daſs dies früher BARENTHEIN (Ar. **86**. Oktober), DAVIES (**89**. I. 757) u. der Vf. (**89**. II. 303) gethan haben (vgl. oben CRIPPS). (ChN. **60**. 245.) BODLÄNDER.

**Maximilian Popovici**, *Beiträge zur Chemie des Tabaks.* Vf. veröffentlicht in der unter obigem Titel erschienenen Diss. die *Bestimmung des Nicotins*, über welche bereits früher (**89**. I. 709; II. 1051) referiert worden ist. Die Diss. enthält zunächst eine Zusammenstellung der bisher publizierten Methoden der Nicotinbestimmung, dann die Verss. des Vf., welche zu der Auffindung einer eigenen Methode führten, Ermittelungen des Nicotingehaltes in rumänischen Tabaken nach der KISSLING'schen und der polarimetrischen Methode des Vf.'s, und schlieſslich wird der N-Bestimmung im Tabak ein besonderes Kapitel gewidmet. Vf. verglich die Resultate des DUMAS'schen Verfahrens mit denen des KJELDAHL'schen und WILL-VARRENTRAPP'schen Verfahrens und gelangt zu dem Schlusse, daſs das erstere stets die höchsten Zahlen liefere, die KJELDAHL'sche Methode aber niedrigere Werte als diese ergebe, während die dritte Methode für die Tabakanalyse als ungeeignet bezeichnet wird. Die KJELDAHL'sche Methode hat Vf. in der ULSCH'schen Modifikation und nachträglicher Oxydation mit Permanganat (vergl. hierzu **90**. I. 142) ausgeführt. (Diss. Erlangen. [15/1.] Tantari (Siebenbürgen). Physiol. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

**H. N. Warren**, *Genaue und schnelle Methode zur Untersuchung von Fleischextrakt und ähnlichen Stoffen mit Hilfe eines Platinextraktionsapparates.* Man formt sich aus Platindrahtnetz ein cylindrisches Gefäſs, welches man mit einem Deckel aus dem gleichen Material versieht. In dies Gefäſs giebt man eine Düte aus Filtrierpapier, die mit dem zu untersuchenden Extrakt, das mit einer gewogenen Menge Sand versetzt wird, gefüllt ist. Zur Bestimmung des in 80 % igem A. l. Teiles des Extraktes wird das Platingefäſs mit Inhalt in eine Glasröhre gebracht, die mit einem Kolben mit A. u. einem LIEBIG'schen Kühler versehen ist. Durch die Umhüllung von Platindrahtnetz wird bewirkt, daſs der A. langsamer durchfließt, also länger mit dem Extrakte in Berührung bleibt, daſs nicht mechanisch Teile des Filtrierpapieres von der Fl. mitgerissen werden, und daſs man nach beendeter Extraktion Filter samt Platingefäſs wägen kann, ohne daſs, was sonst wohl möglich ist, Papier am Glase kleben bleibt. Auch zur Bestimmung des Fettgehaltes in der Milch und für ähnliche analytische Arbeiten würde sich der Apparat eignen. (ChN. **61**. 15—16. Liverpool.) BODLÄNDER.

**L. van Itallie**, *Elektrolytische Bestimmung zum Zweck des gerichtlichen Nachweises.* Es wurden Lgg. von Metallsalzen mit Speisebrei vermischt, dieser mit $H_2SO_4$ leitend gemacht, u. die an der Kathode sich abscheidenden Metalle wurden untersucht. Bei Prüfung auf Arsen wurde Sublimatpapier über der Kathode angebracht. Die elektrolytische Methode läſst schnell erkennen, ohne daſs ein Verlust an Material zu befürchten ist, ob man es mit einem Metallgift zu thun hat. Hervorzuheben ist, daſs zwar bei Anwendung von FOWLER'scher Lsg. noch 1 Tl. Arsen in 925 000 Tln. nachgewiesen wurde, bei Anwesenheit fester arseniger Säure dagegen keine Rk. auf Arsen auf Sublimatpapier oder mit Silberlsg. erhalten wurde. (NedPh. 1889. 311; PZtg. **34**. 682.) BODLÄNDER.

**Marius Vizern**, *Bestimmung des Aschengehaltes im Handelsglycerin.* Für den Marseiller Seifenhandel werden jetzt Glycerine geliefert, welche 80 % reines Glycerin garantiert enthalten sollen; der Aschengehalt soll nicht 10 g übersteigen. Jedoch kommen noch aschereichere Glycerine zum Verkauf. Die Bestimmung der Asche durch Verbrennen des Glycerins und nachheriges Glühen des Rückstandes ist eine

fehlerhafte, da die Kohle schwer verbrennt und starkes Glühen eine Verflüchtigung von Natriumchlorid verursacht. Die HEHNER'sche Methode, welche die Salze in Sulfate überführt, giebt ebenfalls abweichende Resultate, welche sich dadurch erklären, daſs in den Glycerinsorten nicht immer die Mineralsalze in den nämlichen Verhältnissen vorhanden sind; bald sind mehr Chloride, bald mehr Sulfate anwesend. Man muſs vielmehr das Glycerin (10 g) in einem Platinkessel verkohlen, die Kohle mit W. ausziehen, filtrieren, und dann die Filter mit der Kohle für sich glühen. Darauf wird der wss. Auszug hinzugefügt, das Ganze eingedampft und schwach geglüht. (Es ist dies Verfahren, welches überall schon längst bei schwer verbrennbaren Aschen eingeführt ist. Ref.) (JPCh. [3.] **20**. 392—95. 1/11. 89.) PROSKAUER.

**H. Lässig**, *Die Entnahme von Milchproben.* Man soll die Milch nicht durch Umschwenken der Gefäſse mischen, sondern durch wiederholtes Übergieſsen aus einem Gefäſse in das andere. Dadurch erst wird die obere fettreiche Schicht mit der unteren fettarmen gemischt. Ist die Milch gekühlt oder längere Zeit gefahren, und sind deshalb die Fettkügelchen aneinander gelagert, so buttert die Milch beim Umschütteln oft aus. Geht solche Milch nicht mehr durch das Sieb, so soll sie überhaupt nicht zur Probeentnahme dienen. Bei groſsen Mengen und mehreren Gefäſsen nimmt man aus allen Gefäſsen Durchschnittsproben, mischt letztere zusammen und nimmt nun erst die Untersuchungsprobe. Ebenso soll man verfahren, wenn die Morgen- u. Abendmilch zu verschiedenen Tageszeiten eingeliefert und insgesamt auf Fettgehalt geprüft werden sollen. (Molk.-Z. **3**. 145; VNa. **4**. 144—45.) PROSKAUER.

**Aug. Künkler**, *Zur Kenntnis der Mineralmaschinenöle.* Bisher fehlte eine einfache Methode für die Qualitätsbestimmung der Mineralmaschinenöle, und diente zur Beurteilung derselben der Grad der Verflüchtigung, der Entzündlichkeit, das spez. G., der Erstarrungspunkt, die Konsistenz bei gew. Temperatur und die Farbe. Diese sowohl, als auch die durch die Ölprobiermaschinen ermittelten Werte für die Schmierfähigkeit, wenn letztere Prüfungen nicht mit gröſster Sorgfalt und Sachkenntnis ausgeführt wurden, gaben nicht die nötige Sicherheit, so daſs das Geschäft in Schmiermittel zur Zeit noch als eine Vertrauenssache behandelt wird. Da nun Versuche und Erfahrung zeigten, daſs die Zähflüssigkeit in engster Beziehung zur Schmierfähigkeit steht, so läſst sich unter Umgehung der Ölprobiermaschinen die Qualität eines Öles durch Bestimmung der Zähflüssigkeit und gleichzeitige Beobachtung der übrigen Eigenschaften beurteilen. Die Zähflüssigkeit bestimmt jedoch niemals die absolute Schmierfähigkeit, sondern deren relatives Maſs gegenüber der Zähflüssigkeit eines erprobten Öles. Zu den Bestimmungen bediente sich Vf. des ENGLER'schen Viskosimeters und sollte aus den gefundenen Zahlen noch festgestellt werden, inwieweit dieselben zur Erkennung der Abstammung des Öles dienen können. Untersucht wurden amerikanische, russische und deutsche Öle, welche in der Praxis hauptsächlich als gute Öle Verwendung finden, und sind die Resultate, bezw. Werte von D. $17^1/_2{}^\circ$ C., Beginn der Dampfentwicklung, Flammpunkt, Brennpunkt, E. (schmalzartig), bis 310° übergehende Anteile in Vol. %, Farbe bei durchfallendem und auffallendem Lichte, Viskositätsgrad bei verschiedenen Temperaturen auf W. = 1 bezogen, in einer Tabelle zusammengestellt. Die sächsischen Braunkohlenteeröle werden kaum als Schmiermittel verwendet, sondern dienen als Surrogate zum Verschneiden von zähflüssigen Ölen, bei Herstellung von Fetten und Schmieren und zur Denaturierung von Pflanzenölen, und sind die englischen Öle besser als die sächsischen. Die Öle von Hannover und Elsaſs nehmen an der Gesamtproduktion von Schmierölen nur untergeordneten Anteil. Russische Maschinenöle haben nach den gefundenen Resultaten eine höhere Schmierfähigkeit als amerikanische, was hinsichtlich der Cylinderöle umgekehrt der Fall ist, so daſs die amerikanischen Cylinderöle in Zähflüssigkeit und Flammpunkt und somit Schmierfähigkeit denjenigen russischer Abkunft überlegen sind. Der Vorzug der amerikanischen Spindelöle vor den russischen liegt nicht an der Viskosität,

sondern an Farbe, Geruch, Reinheit und der Preislage. (Schluſs folgt.) (D. **274**. 276—84. 13/11. 89.) WACHTER.

**P. Baeſsler**, *Über die Bestimmung des Fettgehaltes im Mohnkuchen.* Vf. hat früher nachgewiesen, daſs die Fettbestimmung durch Ätherextraktion in dem bei 100° eingetrockneten Leinkuchen zu niedrige Werte ergiebt, weil hierbei eine teilweise Verharzung des Leinkuchenfettes stattfindet. Ein ähnliches Verhalten zeigt das Mohnkuchenfett. Es treten beim Trocknen bei u. über 100° geringere oder gröſsere Fettverluste ein, sobald dieses Trocknen nicht im H-Strome stattfindet. Die Wasserbestimmungen fallen beträchtlich höher aus, wenn die Substanz im trockenen H-Strome auf 100° erhitzt wird, als wenn die Entwässerung in gewöhnlicher Art u. Weise im Wassertrockenschranke erfolgt. Vf. glaubt, den Grund darin sehen zu können, daſs durch den H-Strom kleine Mengen einer öligen Substanz in die Absorptionsapparate mit übergeführt werden, welche, nachdem die Hauptmenge des W. nach etwa dreistündigem Erhitzen entwichen ist, bei langsamem Gasstrome im Abzugsrohre der Trockenröhre in Form farbloser, öliger Tropfen sich verdichten, bei lebhaftem Gasstrome dagegen nicht bemerkt u. fortgerissen werden. Die Sauerstoffaufnahme beim Erhitzen des Mohnkuchenmehles auf höhere Temperatur wurde durch dessen Gewichtsveränderung beim Erhitzen im trockenen, entkohlensäuerten Luftstrom nachgewiesen. Für die Praxis ist bei Fettbestimmungen der Mohnkuchen eine Erhitzung bei 90° auf die Zeit von höchstens $2^1/_2$ bis 3 Stunden empfehlenswert, durch welche Maſsnahmen wohl zweifellos brauchbare Zahlen erhalten werden. (LVSt. **36**. 367—72. 30/11. 89.) SACHSSE.

**Ph. Hess**, *Untersuchung der Sprengstoffe auf ihre chemische Stabilität.* Vf. bewahrt die Sprengstoffe in einem Luftbade von 70° C. auf und läſst über dieselben einen mittels Jodkaliumlösung von Ozon und nitrosen Dämpfen, durch Kalihydrat von $CO_2$ befreiten, Luftstrom streichen. Nach dem Passieren des Luftbades, in welchem sich eine geringe Menge, etwa 0,5 g, des Sprengstoffes auf einem Schiffchen ausgebreitet befinden, geht der Luftstrom durch eine Lsg. von Jodzinkstärke, die 20 g Jodzink im Liter enthält. Vf. unterscheidet mehrere Stadien der Zers. des Sprengstoffes, je nachdem sich an dem Einleitungsröhrchen die erste Spur von farbigem Ansatz bildet, oder der farbige Ring an seinem Ende sich geschlossen hat, oder die Fl. selbst sich bläut oder intensivere Färbung derselben eintritt. Die ersten Spuren der Zers. sollen nicht vor 10 Minuten, die Bildung des Ringes nicht vor 15 Min., der Beginn des Färbens der Fl. nicht vor 30 Min. nach Aussetzung des Sprengstoffes der Temperatur von 70° auftreten. (BHZ. **48**. 460—62. Wien, k. k. Geniestab.) BODL.

**Holde**, *Vergleichende Prüfung der Methoden zur Bestimmung des Säuregehaltes von Ölen.* Das GEISSLER'sche Verfahren führt man in folgender Weise aus: 10 ccm des Öles werden mit 50 ccm Ä. und 25 ccm A. in einen Kolben gespült, in dem man unter Benutzung von Phenolphtaleïn mit $^1/_{10}$ alkoh. Natronlsg. die Titration ausführt. Etwa sich ausscheidendes Öl kann leicht durch Ätheralkohol gel. werden. Die Natronlsg. hält sich am besten in 50%ig. A. Bei stark gefärbten ätherischen Öllsgg. wendet man Glascylinder von 4 cm Weite an. Die MERZ'sche Methode der Säurebestimm. giebt mit der GEISSLER'schen übereinstimmende Zahlen, aber nicht die BURSTYN'sche. Nach ersterer wird das Öl in verschlossener Flasche mit A. geschüttelt; nach Zusatz von Curcumatinktur fügt man unter beständiger Mischung von Öl und A. wss. titrierte Natronlauge bis zur Rotfärbung hinzu. Diese Methode empfiehlt sich besonders bei raffinierten Ölen und Baumölen, während das GEISSLER'sche Verfahren für helle Mineralöle geeignet ist. Die BURSTYN'sche physikalische Methode giebt unbefriedigende Resultate. Bei dunklen, undurchsichtigen Ölen werden in einem mit Glasstopfen verschlossenen graduierten Cylinder von ca. 2,2 cm äuſserem Durchmesser 25 ccm Öl mit 50 ccm absolutem A. der Ruhe überlassen, nach Trennung der Schichten 25 ccm des A. in einen Kolben abgegossen, bei etwaiger Trübung

mit 10 ccm Ä. versetzt und dann mit Zehntelnatronlauge titriert. Werden mehr als 2 ccm davon verbraucht, so wird der Rest des A. aus dem Cylinder vorsichtig abgegossen, nochmals die Ausschüttelung mit A. wiederholt und wiederum 25 ccm titriert. Die doppelte Summe beider Titrierungen giebt die für 25 ccm des Öles zur Neutralisation erforderliche Menge Natronlauge. Man berechnet auf $SO_3$, um eine Einheitlichkeit der Ergebnisse zu erzielen. (MTBerl. **7**. 116; ChZ. **13**. Rep. 348. 21/12. 89.) PROSKAUER.

**G. Lunge**, *Über die Wertbestimmung des Chlorkalks, Braunsteins und Chamäleons auf gasvolumetrischem Wege (mittels des Nitrometers).* Für die rasche Bestimmung des Chlorkalks namentlich zur Kontrolle des Fabrikbetriebes, eignet sich die Messung des aus der Rk. von Wasserstoffsuperoxyd und Chlorkalk entwickelten Sauerstoffes im Nitrometer sehr gut. Es wird zu diesem Zwecke mit dem Nitro-

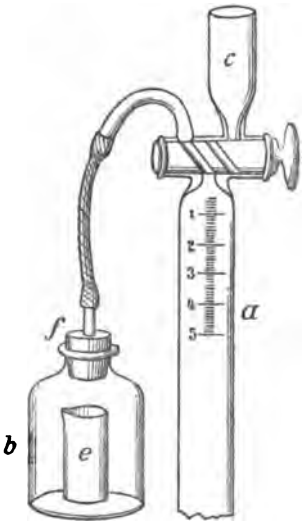



Fig. 38.

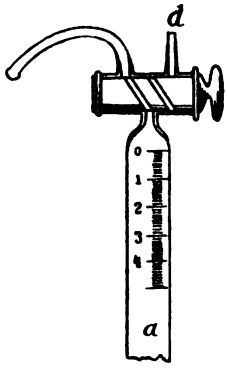



Fig. 39.

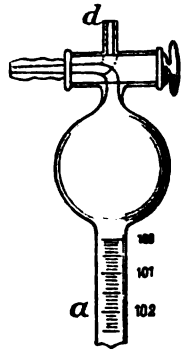



Fig. 40.

meter das Entwickelungsgefäfs (Fig. 38) verbunden, in das man die Chlorkalklösung pipettiert, während das Wasserstoffsuperoxyd in das innere Rohr *e* des Fläschchens kommt. Als Sperrflüssigkeit kann man statt Quecksilber auch W. anwenden. Nimmt man einen eigenen Apparat, der nicht gleichzeitig als Nitrometer dienen soll, so kann derselbe die Form 39, oder für gröfsere Gasvolume die Form 40 haben. Notwendig ist, dafs das $H_2O_2$ vor dem Gebrauch schwach alk. gemacht werde, und dafs man genug Wasserstoffsuperoxyd von nicht mehr Gehalt als 2% anwendet, weil sonst leicht Zers. des $H_2O_2$ unter Gasentwickelung eintritt. Ein Überschufs an $H_2O_2$ ist nicht schädlich und die festen Teilchen, die in einer trüben Chlorkalklösung suspendiert sind, üben keinen katalytischen Einfluſs auf das $H_2O_2$ aus. Man darf aber das Gemisch nicht zu lange stehen lassen, ehe man die entwickelte Gasmenge mifst, weil sonst schwache Zers. des $H_2O_2$ entsteht. Das abgelesene Gasvolum reduziert man nach bekannten Tabellen auf 0°, 760 mm und Trockenheit, es ist dann 1 ccm Gas = 0,003167 g Chlor. Die Ergebnisse sind fast durchgängig um etwas höher (0,2%) als bei Ausführung der Bestimmung nach PENOT's Methode. — Für die Analyse von Braunstein wendet man ebenfalls Messung des mit $H_2O_2$ entwickelten Sauerstoffes an. Der Braunstein kommt mit etwas verd. $H_2SO_4$ in den äufseren Raum des Zer-

setzungsfläschchens; 1 ccm entwickeltes Gas entspricht auf Normalvolum reduziert 0,003897 g $MnO_2$. Die Methode ist eine sehr schnelle und kann zur Kontrolle der allein maſsgebenden Eisenmethode dienen. — Ohne Wage, Gewichte oder Normalsubstanz von bekannter Zus. kann man im Nitrometer die Titerstellung einer Chamäleonlösung vornehmen, und zwar in kürzester Zeit mit der gröſsten Schärfe. Man behandelt eine gemessene Menge der Chamäleonlösung im Zersetzungsfläschchen mit einem Überschuſs von Wasserstoffsuperoxyd in Ggw. von ziemlich viel freier $H_2SO_4$. (ZAng. 1890. 6—11.) BODLÄNDER.

## Technische Chemie.

**B. Deutecom** und **F. Rothe**, *Über die Gewinnung von Schwefelwasserstoff aus Calciumsulfhydratlaugen mit Anwendung von Wasserdampf.* VON MILLER u. OPL haben ein Verfahren der Schwefelgewinnung aus Sodarückständen vorgeschlagen, welches darauf beruht, daſs eine Schwefelcalciumlösung durch Wasserdampf in Calciumhydrat und $H_2S$ zerlegt wird. Der Wasserdampf wirkt dabei teils erwärmend, teils als inertes Gas, welches den $H_2S$ übertreibt. Vff. haben mit diesem Verfahren zahlreiche Verss. angestellt und gefunden, daſs zur Gewinnung von 100 kg Schwefel in Form von $H_2S$ 678 kg Kohle mit 11,6% Asche zur Dampferzeugung erforderlich sind. Bessere Resultate wurden gewonnen, als die Erhitzung der Lauge mittels Wasserdampf vorgenommen wurde, der sich nicht in der Lauge selbst, also dieselbe verdünnend, kondensierte, sondern in einem das Gefäſs mit der Calciumsulfhydratlösung umgebenden Mantel. Auſserdem wurde nur soviel Wasserdampf in das Gefäſs zugelassen, als nötig war, um als inertes Gas den $H_2S$ überzutreiben. Hierbei wurden für 1 kg Schwefel 20 kg Wasserdampf, entsprechend 3,1 kg Kohle verbraucht. Aber auch bei diesem erheblich verminderten Wärmeverbrauch ist ein lukratives Arbeiten noch nicht möglich. Das als Nebenprodukt gewonnene Kalkhydrat konnte höchstens als teilweiser Ersatz für Kalkstein im Rohsodaofen dienen; nur aus klar filtrierten Lagg. scheidet sich in Thon- oder Glasbehältern, nicht in eisernen Gefäſsen ein rein weiſser Kalk mit 72,55% $Ca(OH)_2$, 6,92% $H_2O$, 20,11% $CaCO_3$ u. 0,42% $CaSO_4$ aus, der aber bei dem Vers., Chlorkalk daraus zu gewinnen, nur ein 12%iges Präparat lieferte. — HASENCLEVER bemerkt zu vorstehender Arbeit noch, daſs das MILLER-OPL'sche Verfahren vielleicht dann vorteilhaft benutzt werden kann, wenn sich für die bei Kondensation des $H_2S$-haltigen Dampfes freiwerdende Wärme Verwendung findet, ohne daſs der $H_2S$ dabei schadet. (Chl. **13**. 25—28; Chem. Fabrik Rhenania. Stolberg. 20/11. 89.) BODLÄNDER.

**G. Lunge**, *Notizen von der Pariser Weltausstellung. IV. Salzsäure.* Mit dem SCHLÖSING'schen Verfahren der Kondensation der HCl bei hoher Temperatur sind in den Fabriken der Gesellschaften MALÉTRA und SAINT GOBAIN Verss. im Groſsen angestellt worden und es ergab sich, daſs man die sämtliche Säure in einem sehr kleinen Raum verdichten kann, aber nur bis zu einer Konzentration von 14° Bé gelangt; auch gelang es nicht, diese schwächere Säure durch Pfannengase zu verstärken. Die Vorkühlung der sauren Gase hat man in mehreren englischen Fabriken aufgegeben; man wendet sehr groſse Türme von 6- oder 8-eckigem Querschnitt an, und erhält eine Säure von 17½° Bé, die mit 61° abfließt. Zum Heben von Salzsäure dient der LAURENT'sche Pulsometer, von dem eine ausführliche Beschreibung mit Zeichnungen vom Vf. gegeben wird. (ZAng. 1889. 663—66.) BODLÄNDER.

**G. Lunge**, *Notizen von der Pariser Weltausstellung. V. Ammoniaksoda.* Von den nach SOLVAY's Prinzip eingerichteten Fabriken, die jährlich 400000 t, also fast die Hälfte der gesamten Sodaproduktion der Erde, herstellen, waren in Paris die französischen, belgischen, englischen und amerikanischen groſsen Werke vertreten, auſserdem noch einige Ammoniaksodafabriken die, wie die von DAGUIN und von

PECHINEY nach anderen Verfahren arbeiten. Vf. beschreibt nach einem Vortrage von SCHLOESING die von diesem empfohlene Art der Fabrikation. Danach wird eine Lsg. von Ammoniumcarbonat mit Kalkofenkohlensäure in Kokstürmen gröfstenteils in Ammoniumdicarbonatlösung übergeführt, und die Überführung wird beendet durch Behandlung mit reiner $CO_2$, die bei der Destillation der Mutterlaugen vom Natriumdicarbonat gewonnen wird. Ist die Lsg. von Ammoniumdicarbonat mit $CO_2$ gesättigt, so scheidet sich aus ihr beim Abkühlen das feste Salz aus, dieses wird in Filtern mit Leinwandboden von der Mutterlauge getrennt und mit Kochsalzlösung überrieselt. Dabei findet eine Umsetzung von $^2/_3$ des Kochsalzes mit dem Ammoniumdicarbonat statt, es bleibt Natriumdicarbonat auf dem Filter zurück, während eine aus Chlorammonium, $^1/_3$ des Kochsalzes und unzersetztem Ammoniumdicarbonat bestehende Lsg. abfliefst. Durch Waschen mit W. wird die an dem Natriumdicarbonat haftende Mutterlauge verdrängt, und das Dicarbonat wird in Flammenöfen calciniert.

Zur Darst. von *Ätznatron* hat sich das LÖWIG'sche Verfahren (Bildung von Natriumferrat durch Schmelzen von Soda mit Eisenoxyd und Zers. desselben mit W.), wobei gleich konz. Laugen von 35—40° Bé erhalten werden, in einer gröfseren englischen Fabrik bewährt, wiewohl der Ersparnis an Kosten für die Eindampfung verd. Laugen die Schmelzkosten gegenüber stehen.

Zur Gewinnung von *Chlor* erhitzt SCHLÖSING Chlormagnesiumlsg. in einem HCl-Strome bis zur Trocknung. Während bei Erhitzung von wasserhaltigem Chlormagnesium sonst ein Gemenge von HCl, W. und Cl entweicht, bewirkt die Anwendung eines HCl-Stromes, dafs nur W. weggeht. Die Erhitzung wird so weit geführt, bis ein Gemenge von 60—80% $MgCl_2$ und 40—20% MgO zurückbleibt, welches durch einen trockenen Luftstrom bei 50° in Magnesia und Chlor verwandelt wird. Ein anderes, von ALSBERGE empfohlenes Verfahren, beruht auf einer von SCHLÖSING früher angegebenen Rk., wonach $MnO_2$ mit HCl in $MnCl_2$ und Chlor verwandelt wird; das $MnCl_2$ reagiert sodann mit unzers. $MnO_2$ und $HNO_3$ unter Bildung von Mangannitrat und Chlor; das Mangannitrat aber wird bei Erhitzung in $MnO_2$ übergeführt, während die entweichenden Stickoxyde durch W. und Luft wieder zu $HNO_3$ regeneriert werden. ALSBERGE wendet dies Verfahren auf die Chlorgewinnung aus den Salmiaklsgg. des Ammoniaksodaprozesses an, indem er dieselben mit einem Gemenge von MgO und $MnO_2$ behandelt:

$$2NH_4Cl + MgO + MnO_2 = MgCl_2 + MnO_2 + H_2O + 2NH_3.$$

$MgCl_2 + MnO_2$ giebt mit $HNO_3$ Chlor und $Mg(NO_3)_2$ und $Mn(NO_3)_2$, welche beim Eindampfen und Calcinieren wieder in das Gemenge von MgO und $MnO_2$ verwandelt werden.

Von den auf *elektrolytischer Spaltung* der Alkalichloride beruhenden Verfahren wird das von GALL und MONTLAUR (**88**. 1090) demnächst in der Schweiz zur Ausführung kommen. Die Umsetzung geht nach der Gleichung vor sich:

$$3KCl + 3H_2O = KClO_3 + 5KCl + 6H.$$

Man gebraucht eine Pferdestärke in 24 Stunden, um 1 kg Kaliumchlorat zu erzeugen, was nur mit Hilfe von grofsen Wasserkräften rentabel ist, während es bei Erzeugung des Stromes durch Dampfmaschinen nicht billig genug wäre. Bei dem gewöhnlichen Verfahren zur Darst. von $KClO_3$ braucht man mindestens das 25 fache Gewicht desselben an Steinkohlen. (ZAng. **1889**. 695—702.) BODLÄNDER.

**G. Lunge**, *Notizen von der Pariser Weltausstellung. VI. Verschiedenes.* Das Verfahren von MOND (**89**. II. 821), durch Vergasung der Kohlen mit Wasserdampf einen grofsen Teil des sonst im Koks zurückbleibenden *Ammoniaks* zu gewinnen, wobei allerdings $^1/_4$ des Brennwertes der Kohle verloren geht, sichert der Landwirtschaft genügende Menge Stickstoff, auch wenn die Lager von Guano und Salpeter einmal erschöpft sein sollten. Zur Zeit ist es nur eine Frage der Rentabilität, ob das $NH_3$ teuerer ist als die 30 fache, bei seiner Gewinnung in Verlust geratene Menge

Kohle, wobei noch zu beachten ist, daſs die übrigen $^3/_4$ des Brennwertes der Kohle in Form von Halbwassergas, also in besser ausnützbarer Form als Kohle selbst, gewonnen werden.

*Barium* u. *Wasserstoffsuperoxyd* gewinnen immer gröſsere Bedeutung für das Bleichen von Federn, von Elfenbein, von wilder Seide und für die Wollbleicherei. Die Abscheidung von Wasserstoffsuperoxyd aus $BaO_2$ erfolgt durch $CO_2$ unter Druck, durch Flufssäure oder durch Phosphorsäure u. die Urteile, welche Gewinnungsart die zweckmäſsigste ist, stehen noch aus.

Die *Entzinnung von Weiſsblech* erfolgt in Thann durch abwechselnde Behandlung mit Natronlauge u. Luft, wobei Natriumstannat gebildet wird, von dem eine Lsg. mit 40% Zinn resultiert. In Brüssel wird das Zinn durch Behandlung des Weiſsbleches in einem mit Luft gemischten Chlorstrom bei 100° gewonnen.

Als Quelle für *Benzol* kommen die Kokereigase in Betracht, denen das Bzl. entzogen werden kann, ohne daſs die dadurch bewirkte Verminderung der ohnehin unbedeutenden Leuchtkraft für die allein mögliche Verwendung dieser Gase zu Heizzwecken schädlich ist. CARVÈS extrahiert das Bzl. aus den Gasen durch schweres Steinkohlenteeröl von K 200, welches nach Destillation des Bzls. wieder verwandt wird.

Über die Geschichte der Entdeckung des *Ultramarins* faſst Vf. sein Urteil dahin zusammen, daſs dessen Darstellung zuerst von dem Franzosen GUIMET 1826 erfunden, u. daſs die Farbe von ihm seit 1827 fabriziert wurde. Ganz unabhängig von GUIMET hat GMELIN ohne etwas von GUIMET's Erfindung zu wissen, 1828 Ultramarin dargestellt u. sein Verfahren veröffentlicht. Eine wichtige Farbe wird das *Pompejanisch-* oder *Ägyptischblau* werden. Dasselbe wurde im Altertume zu Puteoli fabriziert, ist gegen Luft, Licht u. Säuren vollständig unempfindlich u. ist nach FOUQUÉ (**89**. I. 368) ein Kalkkupfersilicat mit 63,7% $SiO_2$, 14,3% CaO, 21,3% CuO. Seine Darst. wird im gröſseren Maſsstabe betrieben. (ZAng. 1890. 3—6.) BODLÄNDER.

## Patente.

**E. Bender**, Brüssel. *Galvanisches Trockenelement.* Um ein Austrocknen der Erregungsmasse zu vermeiden, wird dieselbe aus einem Gemisch von Chlorammonium mit Kreide und Chlorcalcium hergestellt. Die hohle Elektrode aus Retortenkohle wird mit einem Kern aus Holzkohle zum Auffangen des sich bildenden Ammoniakgases und zur Vermeidung der Polarisation versehen. (Pbl. **10**. 694. DRP. 48 695. 9/12. 88.)

**P. Schrödter** und **A. W. Schrödter**, Berlin. *Neuerung an Apparaten zur Reinigung von Quecksilber.* An ein trichterförmiges Gefäſs, welches zur Aufnahme des unreinen Quecksilbers dient, ist mittels Gummidichtung ein Stück Spanischrohr dicht angesetzt. Ueber dem letzteren befindet sich noch eine Schicht Baumwolle, welche als Vorfilter dient. Das durch das spanische Rohr hindurchfiltrierte Quecksilber soll einer weiteren Reinigung mittels Säuren etc. nicht mehr bedürfen. (Pbl. **10**. 692. DRP. 48 625. 13/3. 89.)

**E. Merck**, Darmstadt. *Darstellung von Doppelsalzen aus Verbindungen des Quecksilbers mit Phenolen und Quecksilbersalzen.* Die Herstellung genannter Doppelsalze geschieht durch Vermischen von Lsgg. der Alkaliphenolate, z. B. des Phenols, des Thymols, des Naphtols, des Resorcins, des Tribromphenols und des Phloroglucins, mit angesäuerten Lsgg. eines Quecksilbersalzes, im besondern des salpetersauren oder essigsauren Quecksilberoxyds. (Pbl. **10**. 691. DRP. 48 539. 1/2. 88.)

**Norddeutsche Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei**, Bremen und **C. Feuerlein**, Delmenhorst bei Bremen. *Darstellung von reinem neutralen Wollfett.* Bei diesem Verfahren wird gleichzeitig ein fettlösendes Mittel (Benzin, Schwefelkohlenstoff, Ä., Chloroform u. dergl.) und eine Lsg. von Chlornatrium, Chlorkalium, Chlormagnesium, Natriumsulfat oder Natriumcarbonat angewendet, wodurch bewirkt wird, daſs von der Lsg. des vorher mit Alkalien behandelten, von der Fällung mit Schwefel-

säure herrührenden Wollfett-Schlammes sich alle Seifenteile trennen, und so eine seifenfreie neutrale Wollfettlösung erhalten wird. Aus dieser wird in bekannter Weise durch Abdestillieren des Lösungsmittels das Wollfett in fester Form erhalten. (Pbl. **10**. 695. DRP. 48 803. 11/12. 88.)

**Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.**, Elberfeld. — *Darstellung von Formyl-p-amidophenoläthern.* 50 kg des salzsauren p-Amidophenoläthyläthers werden mit 20 kg getrocknetem ameisensauren Natron und etwa 5 kg Ameisensäure am Rückflufskühler zusammengeschmolzen, und die Schmelze wird zur Isolierung der gebildeten Formylverbindung und zur Trennung von dem nicht in Reaktion getretenen salzsauren p-Amidophenoläther wiederholt mit Wasser ausgekocht. Aus den vereinigten Filtraten erhält man durch Abkühlen den gebildeten Formylamidophenoläthyläther in schönen, weifsen, glänzenden, geschmacklosen Blättchen vom Schmelzpunkt 69°. Er ist wenig löslich in kaltem, leichter löslich in heifsem Wasser, Äther, Alkohol etc. An Stelle des p-Amidophenoläthyläthers läfst sich mit demselben Erfolg auch der Methyläther setzen. Diese Formylverbindung schmilzt bei 81° C.

Dieselben Formylverbindungen werden auch durch Erhitzen der freien Basen mit etwa der dreifachen Menge Ameisensäure oder Ameisensäureäther erhalten; dieselben unterscheiden sich sehr wesentlich von der Acetylverbindung des Phenetidins, welche unter dem Namen „Phenacetin" als Antipyreticum und Antineuralgicum Verwendung findet, dadurch, dafs ihnen antipyretische Eigenschaften so gut wie gar nicht zukommen; dagegen zeigen sie eine aufserordentlich grofse Einwirkung auf das Rückenmark, heben die Wirkungen des Strychnins auf und sind somit ein vorzüglich sicheres Gegengift gegen dasselbe und sollen zumal bei krampfhaften Zuständen von Wichtigkeit werden. (Pbl. **10**. 708. DRP. 49075. 29/1. 89.)

**Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.**, Elberfeld. — *Darstellung von Jodverbindungen des Thymols und β-Naphtols.* Die neuen Jodverbindungen, welche, da sie leicht Jod abgeben, zum Teil als geruchloser Ersatz für Jodoform dienen sollen, werden erhalten durch Einfliefsenlassen einer alkalischen Lösung von Thymol oder β-Naphtol in eine wässerige Lösung von Jod in Jodalkalien bei 10—30°. Oder man giebt zu einer alkalischen Lösung der genannten Phenole Jodalkalien unter Zusatz eines Jod frei machenden Mittels, wie Chlor, unterschwefligsaure Alkalien oder Chlorkalklauge. Das Jod ersetzt bei den auf diese Weise erhaltenen Verbindungen das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe. Beim Behandeln oder Kochen dieser Verbindungen, und zwar des Thymoljodids und des Jodthymoljodids, mit unterschwefligsauren Salzen, schwefligsauren Salzen oder kaustischen Alkalien gehen dieselben in Jodthymole über. (Pbl. **11**. 2. DRP. 49739. 9/3. 89.)

**O. N. Witt**, Westend-Charlottenburg. — *Darstellung von Amido-β-naphtol- und α-β-dioxynaphtalindisulfosäuren.* Durch Reduktion von Azofarbstoffen, welche aus beliebigen Diazoverbindungen mit β-Naphtoldisulfosäure R oder G erhalten werden, mittels Zinnchlorür erhält man neben dem regenerierten Amin das saure Natriumsalz der Amido-β-naphtoldisulfosäure. Dieses Salz erleidet beim Sieden seiner wässerigen Lösung eine molekulare Umlagerung nach folgender Gleichung:

$$C_{10}H_4\begin{cases}NH_2\\OH\\SO_3H\\SO_3Na\end{cases} + H_2O = C_{10}H_4\begin{cases}OH\\OH\\SO_3(NH_4)\\SO_3Na\end{cases}.$$

Die entstandenen Dioxynaphtalindisulfosäuren zeigen ein dem Tannin ähnliches Verhalten. Sie fällen mit Essigsäure versetzte Leimlösung und die Auflösungen aller basischen Anilinfarbstoffe. (Pbl. **11**. 4. DRP. 49857. 13/1. 89.)

**Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.**, Elberfeld. *Darstellung von Diäthylsulfonmethyläthylmethan.* Die Darstellung eines neuen „Sulfonals", des Diäthylsulfonmethyläthylmethans, geschieht entweder durch Kondensation des Methyläthylketons mit Äthylsulfhydrat und darauf folgende Oxydation des neuen Mercaptols, oder durch Äthylierung oder Methylierung von Diäthylsulfonmethylmethan, bezw. Diäthylsulfonäthylmethan, welche durch Kondensation von Äthylsulfhydrat mit Propion-, bezw. Acetaldehyd und Oxydation der so erhaltenen Mercaptole gewonnen werden. Die neue Verbindung soll ein kräftigeres Schlafmittel als das bisher als Sulfonal bekannte und von BAUMANN dargestellte Diäthylsulfondimethylmethan sein, was durch die Äthylgruppe, welche das neue Prod. von dem Sulfonal unterscheidet, bedingt sein soll. (Pbl. **10**. 692. DRP. 49 073. 9/11. 88.)

Schlufs der Redaktion: den 28. Januar 1890.

# Chemisches Central-Blatt.

1890 Band I. No. 8. 19. Februar.

## Apparate.

**Müller**, *Praktische Erfahrungen über das Verhalten der Zinkelektrode im Braunsteinelemente.* In den Fällen, wo das LECLANCHÉ'sche Element zu Klagen Veranlassung gab, weil dasselbe nur wenige Monate aushielt, war auf der Zinkelektrode eine fest anhaftende, dicke Krystallkruste beobachtet worden (vgl. THOMS 87. 403), welche dem Strome den Durchgang zur Fl. erschwerte oder abschnitt. Um die Ursache der Krystallbild. zu ermitteln, hat Vf. eine Reihe Unterss. angestellt, welche zunächst das Verhalten des Zinks zur Salmiaklsg. feststellen sollten. Hierbei wurde konstatiert, daſs — bei Abschluſs der atmosph. Luft — Zn von der Salmiaklsg. aufgelöst wurde, gleichgültig ob der Stab amalgamiert war oder nicht. Durch Mitwirkung der Luft erfährt der Auflösungsprozeſs eine wesentliche Beschleunigung. Bezüglich der Krystallbildung war zu konstatieren, daſs weder in konzentrierteren, noch in den sehr verd. Lagg. (1 : 20) von $NH_4Cl$ Krystalle aufgetreten waren, dagegen zeigten sich in den Gläsern mit $NH_4Cl$ Lsg. von 1 : 10 u. 1 : 15 verhältnismäſsig groſse Krystallmassen. Während die Krystalle an den nicht amalgamierten Stäben von Zink fest anhafteten, waren die amalgamierten Zinkstäbe metallisch rein geblieben, u. die Krystalle fielen zu Boden. Es gewährt also das Amalgamieren den Vorteil, daſs die Oberfläche des Zinks stets metallisch bleibt. In den Gläsern mit starker Salmiaklsg. fehlten die Krystalle gänzlich. Für die Konstruktion eines Braunsteinelementes ergiebt sich der Schluſs, der Zinkelektrode eine möglichst geringe Oberfläche — die Stabform also — u. der Braunsteinmasse die Hohlcylinderform zu geben. Die Stelle am Zinkstab, welche der Luft u. Fl. am stärksten ausgesetzt ist, ist durch Überziehen eines Kautschukschlauches zu schützen. Der Zinkstab ist ferner zu amalgamieren u. diejenige Konzentration der Fl. ausreichend, welche 2—3% $NH_4Cl$ enthält. Um eine möglichst groſse Menge von Fl. in Benutzung zu haben, müſste man zur viereckigen Form für die Batteriegefäſse zurückkehren und die Wasserverdunstung durch einen aufgesetzten Deckel verhindern. (Elektr. Ztschr.; PNo. 45. 2—3.) PROSKAUER.

**T. Günther**, *Vorrichtung zum automatischen Nachfüllen beim Filtrieren und Auswaschen von Niederschlägen.* Ein heberartiges Rohr führt aus einem ERLENMEYER'schen Kolben, welcher die zu filtrierende Fl. enthält, zu dem Trichter. Ein zweites Rohr, von demselben Kolben ausgehend, taucht nicht soweit in das Filter ein, wie das erste, und ist bestimmt, der Luft den Zutritt für die durch das Heberrohr abfliefsende Fl. zu gestatten. Sobald der Trichter vollgelaufen ist, schliefst sich natürlich durch die Fl. das Luftrohr, und der Heber hört auf zu fliefsen. Das Ganze scheint dem Ref. eine chemische Spielerei zu sein, die wohl nie ernsthaften Gebrauch finden wird. (ChZ. 14. 66. 15/1.) SACHSSE.

**G. E. R. Ellis**, *Ein Kohlenwasserstoffofen für Probierzwecke etc.* (s. Fig. n. S.) *T* ist ein Bassin, welches mit Gasolin gefüllt wird, *P* eine Druckpumpe, durch die Luft in *T* gepreſst wird, bei *A* befindet sich ein Klappenventil, bei *C* ein Hahn, der die Verb. zwischen Pumpe und Bassin völlig abschlieſst. *F* dient zum Einfüllen des Gasolins, *V* zum Abblasen der Druckluft, wenn der Brenner nicht mehr gebraucht wird. Durch *H* wird das Gasolin zum Brenner *D* geführt, und die Schraube *E* dient zum Regulieren des Zuflusses. Man erwärmt die Mündung des Brenners zu Beginn der Operation,

damit das Gasolin verflüchtigt wird, und entzündet es dann; durch die Hitze der Flamme wird das nachströmende Gasolin dann weiter vergast. Man reguliert *E* so, daſs keine Tropfen oder kein Spray von Gasolin in die Flamme kommen. Die Flamme ist eine starke Gebläseflamme; läſst man dieselbe in einen Muffelofen schlagen, so muſs die Mündung des Brenners 2 bis 3 Zoll unterhalb der Eintrittsstelle in den Ofen sich befinden, damit die Flamme genügende Mengen Luft zur Verbrennung aufnehmen kann. Die Pumpe braucht nur etwa jede halbe Stunde oder zweimal in Thätigkeit gesetzt zu werden, um den durch das Abströmen des Gasolins etwas verminderten Druck wie der auf genügende Höhe zu bringen. (JSI. **8**. 956—57. London. Sektion. 2/12. 89.) BODLÄNDER.

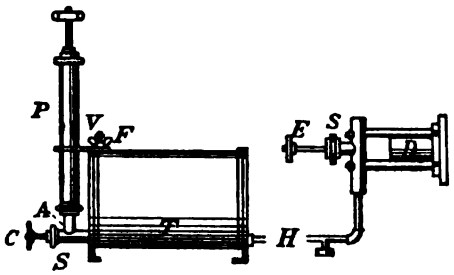


Fig. 41.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

**E. Doumer**, *Brechungsvermögen der einfachen Salze in Lösungen.* Sei $\mu$ das Brechungsvermögen des betreffenden Salzes mit Bezug auf W., $P_m$ das Molekulargewicht dieses Salzes, so nennt Vf. das Prod. $\mu P_m$ das molekulare Brechungsvermögen des Salzes mit Bezug auf W. Vf. hat im ganzen 90 Salze in dieser Beziehung untersucht und zieht aus seinen Beobachtungen folgende Schlüsse: 1. Alle Salze derselben Säure, die nach demselben Typus gebaut sind, haben dasselbe molekulare Brechungsvermögen. Z. B. ist $\mu P_m$ für die Chloride M'Cl = 21,5, für die Sulfate M''$SO_4$ = 42,8. 2. Die Brechungsvermögen der Salze, welche verschiedenen Typen angehören, sind nahezu Multipla derselben Zahl. Z. B. haben die folgenden Salze die darunter stehenden molekularen Brechungsvermögen:

| KCl | $K_2SO_4$ | $Na_3PO_4$ | $PtCl_4$ | $Al_2(SO_4)_3$ |
|---|---|---|---|---|
| 20,7 | 43,1 | 64,3 | 89,8 | 130,5 |

3. Die molekularen Brechungsvermögen sind Funktionen der Anzahl Valenzen des in ihnen enthaltenen Metalls. Die Metalle der Salze, welche oben angeführt wurden, haben die Valenzen 1, 2, 3, 4 und 6, und die molekularen Brechungsvermögen sind nahezu:

$$1 \times 20{,}7 \quad 2 \times 20{,}7 \quad 3 \times 20{,}7 \quad 4 \times 20{,}7 \quad 6 \times 20{,}7.$$

Vf. macht auf die Möglichkeit aufmerksam, diese Beobachtungen zu Molekulargewichtsbestimmungen zu benutzen, und stellt die Entwickelung eines neuen Begriffs der äquivalenten optischen Massen in Aussicht. (Cr. **110**. 40—42. [6/1.*] SACHSSE.

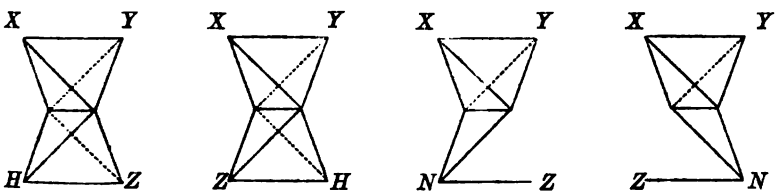
**A. Hantzsch** und **Alfred Werner**, *Über räumliche Anordnung der Atome in stickstoffhaltigen Molekülen.* Isomeriefälle, welche sich durch die Strukturtheorie nicht oder mangelhaft erklären lieſsen, sind in befriedigender Weise erläutert worden durch Berücksichtigung der geometrischen Verschiedenheiten, welche sich ergeben, wenn man die räumliche Lagerung der Atome betrachtet, wie sie aus der Annahme der Tetraederform für das Kohlenstoffatom sich ergiebt. Diese von VAN'T HOFF begründeten [1] u. von J. WISLICENUS (**87**. 1005) eingehend bearbeiteten geometrischen oder

[1] Vergl. besonders: J. H. VAN'T HOFF, Dix années dans l'histoire d'une Théorie. Rotterdam 1887. V. M. BAZENDIJK (Leipzig, in Kommission bei WILH. ENGELMANN).

stereochemischen Betrachtungen haben sich bisher auf das Kohlenstoffatom beschränkt. Die Anwendung derselben bietet grofse Schwierigkeiten bei gewissen stickstoffhaltigen Körpern, es ist V. MEYER und K. AUWERS nur unter Verzicht auf eine der grundlegenden Annahmen VAN'T HOFF's, nämlich die Drehbarkeit zweier einwertig gebundener C-Atome gelungen, die Isomerie der Oxime des Benzils stereochemisch zu versinnbildlichen (**88**. 595). Diese Drehbarkeit sollte aber verschwinden können aus Ursachen, welche von V. MEYER u. E. RIECKE (**88**. 595) dargelegt wurden. Eine Ausdehnung nur mit Hilfe dieser Annahme erklärbarer Isomeriefälle auf stickstofffreie Kohlenstoffverbb. wurde in dem Bestehen zweier Tetramethylbernsteinsäuren (**89**. II. 690) erhofft, doch hat die zweite Säure sich als symmetrische $\alpha$-$\alpha$-Dimethyladipinsäure (**90**. I. 16) oder, wie MEYER an H. privatim mitteilt, wahrscheinlicher als $as$-$\alpha$-$\alpha$-Trimethylglutarsäure erwiesen. Es ist ferner HANTZSCH nicht gelungen, aus Fumarsäure und Maleïnsäure durch Behandeln mit Na-Amalgam im $CO_2$-Strome bei 0° isomere Bernsteinsäuren zu erhalten. Die eigentümliche Isomerie beschränkt sich also auf die Benzildioxime, wobei zu bemerken, dafs eigentlich auch beim Benzilmonoxim und beim Benzil selbst sich eine derartige Isomerie erwarten läfst, aber noch nicht beobachtet ist. Vff. erinnern weiter an die noch nicht völlig aufgeklärte Isomerie der Benzaldoxime, gegen deren von BECKMANN angenommene u. für die Benzyläther von ihm auch sicher bewiesene Auffassung als Strukturisomerie (**89**. I. 426. 538; **89**. II. 138. 139. 325. 499) sich neuerdings H. GOLDSCHMIDT (**90**. I. 268) ausgesprochen hat. Auch in der Oximidoätherbernsteinsäure PIUTTI's (**88**. 1460) und der EBERT'schen isomeren Äthers. aus Succinylobernsteinsäureester (**85**. 677), in den Modifikationen der Hydroxamsäuren und den $p$-Azoxytoluolen und Trinitroazotoluolen JANOVSKY's (**89**. I. 252) liegen bisher nicht genügend erklärte Isomeriefälle von stickstoffhaltigen Kohlenstoffverbb. vor.

Die gemeinschaftliche Ursache aller dieser Isomeriefälle sehen nun in Erweiterung der geometrisch-chemischen Hypothesen über das Kohlenstoffatom die Vff. in einer verschiedenen räumlichen Anordnung der an das Stickstoffatom gebundenen Gruppen in bezug auf dieses Atom selbst. Die Grundlage für ihre Hypothese bildet die Voraussetzung, dafs die drei Valenzen des dreiwertigen Stickstoffatomes mit dem Stickstoffatome selbst nicht immer in einer Ebene liegen. Diese Annahme ist, falls man sich die Affinitäten des C-Atomes in den Ecken eines Tetraeders denkt, ohne weiteres zuzugeben, wenn man die Nitrile, also beispielsweise die Blausäure, ins Auge faſst, Verbb. also, in denen Stickstoff an Kohlenstoff dreiwertig gebunden ist, und läſst sich auch aus den ringförmigen Verbindungen, z. B. Pyridin, mit Notwendigkeit ableiten. In derartigen Verbb. hat man also anzunehmen, dafs das N-Atom, welches die Gruppe CH ersetzt, in der einen Ecke eines Tetraeders befindlich ist und seine drei Affinitäten nach den drei übrigen Ecken richtet.

Betrachtet man nun Verbindungen, in welchen Kohlenstoff zweiwertig mit Stickstoff verbunden ist, also z. B. CXY=NZ, welche den Kohlenstoffverbindungen CXY=CHZ entsprechen, so kann man sich isomere Verbb. vorstellen, welche z. B. den Kohlenstoffverbindungen I und II entsprechen und als III und IV erscheinen.

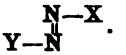


Schematisch erscheinen die Formeln als:

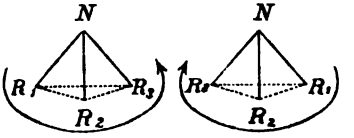
I. II. III. IV.

Ebenso lassen sich Isomere erwarten für Verbindungen, welche zwei zweiwertig aneinander gebundene Stickstoffatome enthalten, z. B.:

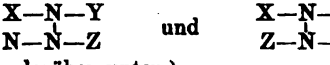
und

schematisch: und  .

Bei strenger Durchführung der Theorie muſs auch die Existenz von Isomeren bei Ammoniakderivaten mit drei Radikalen:



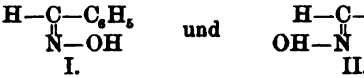
und bei Hydrazinderivaten nach:



erwartet werden. (Vergl. darüber unten.)

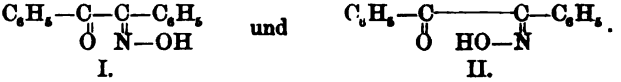
Für die einzelnen Isomeren, deren oben gedacht ist, ergeben sich nun die folgenden schematischen Formeln.

1. Benzaldoxime:



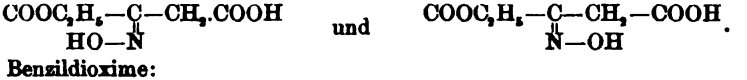
I. II.

2. Benzilmonoxime:



I. II.

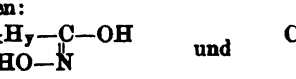
3. Oximidoätherbernsteinsäure:



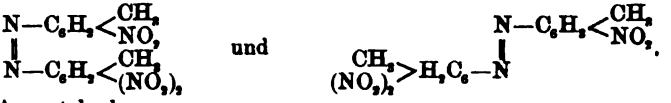
4. Benzildioxime:

I. II. III.

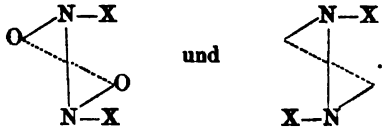
5. Hydroxamsäuren:



6. Trinitroazotoluole:



7. p-Azoxytoluole:



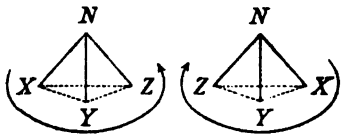
In diesen Formeln bedeutet O ··· O nur ein Atom Sauerstoff.

Wirft man die Frage auf, welcher Isomeren die eine oder andere Formel zukommt, so läßt sich für die Oxime folgendes antworten. $\gamma$-Benzildioxim, welches sich leicht anhydrifiziert, hat Formel I (s. o. 4), $\beta$-Oxim als das beständigste Formel II, und demnach $\alpha$-Oxim Formel III. Ebenso hat $\gamma$-Monoxim, welches leicht das maleïnoide $\gamma$-Dioxim liefert, Formel II, für $\alpha$-Monoxim bleibt I.

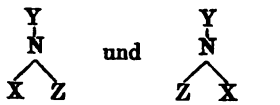
Für Isobenzaldoxim wird durch die unter Wasserabspaltung erfolgende Bildung von Benzonitril (BECKMANN **89**. I. 426) die maleïnoide Formel II wahrscheinlich. Für die Beurteilung von Verbb. mit doppelt gebundenen zwei Stickstoffatomen fehlen noch die notwendigen Anhaltspunkte.

Gegenüber der nach der Theorie wahrscheinlichen Zahl von stereochemisch-isomeren Stickstoffverbindungen ist die Zahl der wirklich bekannten geringfügig. Galt auch gleiches für die Kohlenstoffverbindungen und wurde erst gerade infolge der WISLICENUS'schen Theorien dies Mißverhältnis beseitigt, so scheint doch noch ein Umstand die Häufigkeit geometrisch-isomerer Stickstoffverbindungen hindernd zu beeinflussen.

Isomere der Form:



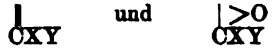
sind bisher noch nicht beobachtet, und man wird deshalb bis auf deren Nachweis annehmen, daß die Valenzen des Stickstoffatomes für gewöhnlich mit diesem in einer Ebene liegen, so daß aus obigen Verbindungen:



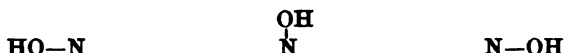
wird, welche Formeln, in der Ebene gedacht, identische Verbindungen vorstellen.

Das Auftreten der räumlichen Isomerie überhaupt scheinen bei Kohlenstoffverbindungen sowohl als auch bei Stickstoffverbindungen sogen. negative Radikale zu begünstigen, so sind räumlich isomere Tolantetrachloride bekannt, das zweite Stilben aber fehlt, und bei den Azobenzolen tritt die Isomerie erst beim Trinitroazotoluol auf.

Bei den Oximen insbesondere aber kann das häufige Vorkommen geometrischer Isomeren durch die Neigung zur Bildung tautomerer Formen erklärt werden. Oxime überhaupt reagieren (**89**. I. 255) bei der Alkylierung als Tautomere und liefern einen am Sauerstoff und einen am Stickstoff alkylierten Äther, reagieren also nach:



Nimmt man mit den Vff. auch nur Formel I für die Oxime an, so besteht doch eine Neigung des Kohlenstoffes, den Sauerstoff an sich zu ziehen und Verb. der Formel II (welche BECKMANN auch für das Isobenzaldoxim selbst annimmt Ref.) zu bilden. Diese Anziehung kann sich räumlich nur dann geltend machen, wenn die an Hydroxyl gebundene Stickstoffvalenz aus der Ebene der beiden anderen Valenzen heraustritt, was, wenn X und Y in der obigen Oximformel verschiedene Radikale bedeuten, sowohl nach X als nach Y hin geschehen kann:



D. h. es können solche Oxime in zwei geometrischen Formen existieren. (B. **23**. 11—30. 28/1. [20/12.] 89. Zürich.) WAGNER.

**L. Schützenberger**, *Übersicht über die Vorlesungen von M. Schützenberger, Akademiker und Professor am Collège de France.* Dieselbe enthält eine Geschichte der neueren Verwandtschaftslehre, wie sie sich ausgehend von den Ideen BERTHOLLET's bis zu der Form entwickelt hat, in der sie in VAN'T HOFF's berühmtem Werke: „Etudes de dynamique chimique" (Amsterdam 1887), niedergelegt ist. (Msc. [4.] **14**. I. 7—16.) NERNST.

**Thos. Carnelley**, *Angenäherter algebraischer Ausdruck des periodischen Gesetzes der chemischen Elemente.* Wiederum ein Versuch, die bekannten Beziehungen zwischen den Eigenschaften der Elemente und ihrem Atomgewicht durch eine Interpolationsformel auszudrücken. Vf. findet, daſs man das Atomgewicht A aus folgender Formel mit leidlicher Übereinstimmung berechnen kann:

$$A = c(m + \sqrt{v}).$$

Darin ist m eine Konstante, welche in den Reihen II bis XII bezw. die Werte bekommt 0, $2^1/_2$, 5, $8^1/_2$, 12, $15^1/_2$, 19, $22^1/_2$, 26, $29^1/_2$, 33, c eine zweite Konstante und $v$ der gröſste Wert, welchen die Valenz in der Gruppe erhält, zu der das Element gehört. In den verschiedenen Reihen variiert der Wert von c zwischen 6 und 7 und beträgt im Mittel 6,6. Indem Vf. sich nach dem Sinne dieser „Konstanten" fragt, kommt er auf die ziffernmäſsige Übereinstimmung, welche zwischen jenem Wert und der Atomwärme der Elemente besteht; nach dem DULONG-PETIT'schen Gesetze ist ja bekanntlich 6,4 = spezifische Wärme × Atomgewicht. [Doch kann diese Übereinstimmung deshalb nur gänzlich zufälligen Charakters sein, weil letztere Zahl von der doch immerhin ganz willkürlichen Wahl des Wassers als des Körpers mit der spezifischen Wärme = 1 abhängig ist. D. Ref.] Vf. unterzieht sich der Mühe, unter Annahme des Wertes 6,6 die spezifischen Wärmen umgekehrt aus den Atomgewichten zu berechnen, worüber Näheres ebenso wie über die weiteren Rechnungen des Vf.'s im Originale nachgelesen werden kann. Bemerkenswerter ist, daſs die Zahlen m annähernd eine arithmetische Reihe bilden. (PMg. [5.] **29**. 97—113. Januar. Aberdeen.) NERNST.

## Anorganische Chemie.

**H. Dufet**, *Krystallographische Notizen.* 1. *Rhodiumkaliumchlorid*, von LEYDIE dargestellt (**88**. 825), $Rh_2Cl_6.4KCl$, rhombisch; a : b : c = 0,7604 : 1 : 0,6993. Prismatischer Typus.

2. „*Kaliumruthenat*" (DEBRAY und JOLY **68**. 963), $K_2RuO_4$ + aq., rhombisch; a : b : c = 0,7935 : 1 : 1,1973. Prismatischer Typus.

3. „*Kaliumheptaruthenat*" (DEBRAY und JOLY **88**. 963), $KRuO_4$, quadratisch; a : c = 1 : 1,1155. Nicht, wie von DEVILLE behauptet wurde, mit Kaliumpermanganat isomorph. Durch Vorwalten der Pyramide zweiter Ordnung bestimmter Typus.

4. *Isomorphe Mischungen von Kupfernickelsulfat und Kupferkobaltsulfat mit sieben Äquivalenten Wasser.* Hinsichtlich der Behauptung des Vf.'s, daſs es ihm zuerst gelungen sei, stabile monokline Krystalle der isomorphen Mischung von Kupfersulfat mit Nickelsulfat darzustellen, vgl. das folgende Referat. Die Analysen und Bestimmungen der krystallographischen Konstanten ergaben:

| | $CuSO_4$ | $NiSO_4$ | $CoSO_4$ | $H_2O$ | Summe | a : b : c | ac |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 22,0 | 33,5 | — | 44,3 | 99,8 | 1,1716 : 1 : 1,5449 | 74°48′ 20″ |
| 2. | 20,7 | — | 34,5[1] | 44,8 | 100 | 1,1795 : 1 : 1,5001 | 74°33′. |

[1] Aus der Differenz bestimmt.

(BMfr. 11. 215—20. 30/7. [14/6.*] 88.) NIES.

**Lecoq de Boisbaudran**, *Über die isomorphen Mischungen des Kupfer- und Nickelsulfats.* Enthält eine Wahrung der Priorität hinsichtlich der Herstellung stabiler monokliner Krystalle der Mischung genannter Sulfate gegenüber DUFET (s. das vor. Referat). (BMfr. 12. 55—56. 30/4. [14/3.*] 89.) NIES.

**G. Wyrouboff**, *Über die Krystallform einiger Salze.* 1. und 2. *Magnesiumchromat und Magnesiummolybdat mit nur 5 $H_2O$* entsteht an Stelle der gewöhnlichen Salze mit 7 $H_2O$, wenn bei der Auskrystallisierung eine Temperatur von über 30° angewandt wird. Die Krystalle des ersteren Salzes sind nach der c-Axe, die des letzteren nach der b-Axe gestreckt; die Axenverhältnisse, namentlich des Chromats, ergeben Isomorphie mit entsprechenden Sulfaten und Selenaten des Kupfers und des Magnesiums. Analysen und Messungen ergaben:

| | | $CrO_3$ | $MoO_3$ | MgO | $H_2O$ | Summe | D. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Chromat | (gef.) | 43,50 | — | 17,36 | n. bst. | — | 1,954 |
| „ | (ber.) | 43,57 | — | 17,36 | 39,07 | 100 | — |
| Molybdat | (gef.) | — | n. bst. | 14,31 | 32,54 | — | 2,208 |
| „ | (ber.) | — | 52,55 | 14,60 | 32,85 | 100 | — |

| | a : b : c | bc | ac | ab |
|---|---|---|---|---|
| Chromat | 0,5883 : 1 : 0,5348 | 76° 09′ | 97° 17′ | 108° 14′ |
| Molybdat | 0,5264 : 1 : 0,5732 | 80° 43′ | 98° 52′ | 107° 28′. |

3. *Magnesiumsulfate.* Die Versa., auf gleichem Wege auch ein Magnesiumsulfat mit nur 5 $H_2O$ zu gewinnen, mißlangen (siehe dagegen die folgende Arbeit). Bei Zusatz von 30% Schwefelsäure zum Magnesiumsulfat bildet sich bei 52° ein Salz mit 4 $H_2O$, bei 47° ein solches mit 6 $H_2O$. Ersteres ist außerordentlich zerfließlich, so daß die Messungen der kurzprismatischen Krystalle sehr erschwert sind; immerhin konnte die Isomorphie mit den entsprechenden Mangan-, Zink- und Eisensulfaten mit 4 $H_2O$ konstatiert werden. Das Salz mit 6 $H_2O$ ist schon von MARIGNAC als monoklin erkannt worden. Auch dieses Salz ist, wenn auch nicht in so hohem Grade, wie das vorige, an der Luft zerfließlich. (BMfr. 12. 69—76. 2/6. [11/4.*] 89.) NIES.

**G. Wyrouboff**, *Über einige Sulfate der Magnesiumreihe.* Die Arbeit beginnt mit folgender Zusammenstellung der bekannten wasserhaltigen Sulfate, Chromate, Selenate und Molybdate, wobei unter Weglassung von $O_4$ die Bezeichnung S für $SO_4$ etc. steht. Die mit * bezeichneten Salze sind krystallographisch nicht näher untersucht.

| Met. | 0 $H_2O$ | 1 $H_2O$ | 2 $H_2O$ | 2½ $H_2O$ | 3 $H_2O$ | 4 $H_2O$ | 5 $H_2O$ | 6 $H_2O$ | 7 $H_2O$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Mg | — | S | — | — | — | S | S, Cr, Mo | S, Se | S, Mo* |
| Zn | S | — | — | — | — | — | Se | S, Se | S |
| Fe | — | — | — | — | — | S | S | — | S, Se |
| Ni | — | — | — | — | — | S | — | S, Se | S |
| Co | — | — | — | — | — | — | S, Se | S, Se | S, Se |
| Mn | — | S* | Se | — | — | S | S, Se | — | S* |
| Cu | S | — | — | — | S | — | S, Se | S* | S* |
| Cd | S | S | Se | S | — | — | — | — | —. |

Darunter sind die Salze mit 6 $H_2O$ dimorph (quadratisch und monoklin), diejenigen mit 7 $H_2O$ vielleicht trimorph (rhombisch, monoklin u. rhomboedrisch, letztere Angabe nicht ganz sicher). — Die bisher mißlungene Darst. des Magnesiumsulfats mit 5 $H_2O$ (vgl. das vorausgehende Referat) gelang, wenn man der wss. Lsg. des Salzes mit 7 $H_2O$ zwischen ¼ und ½ des Gewichtes Schwefelsäure zusetzte und bei

40—50° verdunstete. Dabei entstehen zuerst grofse monokline Krystalle mit $6H_2O$; nach einigen Stunden lösen sich diese wieder auf, und es entstehen sich schnell vergrößernde Nadeln des triklinen Salzes mit $5H_2O$. Nach kurzer Zeit hört aber die Bildung dieser Hydratstufe auf und wird von grofsprismatischen Krystallen des rhombischen Salzes mit $4H_2O$ abgelöst. Dekantiert man in diesem Momente, so enthält der Boden des Gefäfses stark angegriffene Krystalle mit $6H_2O$, eine kleine Anzahl nach der c-Axe verlängerter Krystalle mit $5H_2O$ und grofse Prismen mit $4H_2O$. Setzt man die Verdunstung unter gleichen Temperaturverhältnissen fort, so entstehen weifse Krusten des Salzes mit $1H_2O$: die Mittelstufen mit 3 und $2H_2O$ bilden sich nicht getrennt. Die Krystalle des Salzes mit $5H_2O$ sind triklin mit den Elementen a : b : c = 0,6021 : 1 : 0,5604; bc = 75° 5′; ac = 98° 31′; ab = 108° 58′. D. 1,718. Analysen ergaben 43,32 und 43,50% $H_2O$ (ber. 42,86%). — Unter den Salzen mit $6H_2O$ herrscht Dimorphie, indem stabile, quadratische Formen des Nickelsulfats und der Nickel- und Zinkselenate bekannt sind, dagegen monokline der Sulfate und Selenate von Kobalt, Zink und Magnesium. Die monoklinen Salze lassen sich nach abnehmendem Wert des Winkels der optischen Axen in folgende Reihe bringen, in welcher 2H für weifses Licht bestimmt ist:

| | $MgSeO_3$ | $MgSO_4$ | $NiSO_4$ | $CoSO_4$ | $CoSeO_4$ | $ZnSO_4$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 2H = | 28° 37′ | 28° 00′ | 19° 15′ | 8° 00′ | 7° 18′ | 3° 00′. |

In ihrem extremsten Gliede, dem Zinksulfat mit $6H_2O$, nähert sich die Reihe einaxigen Körpern, wobei übrigens die Formen durchaus typische monokline bleiben. Zur Ergänzung älterer Angaben von MARIGNAC werden gute Krystalle vom Zinksulfat mit $6H_2O$ gemessen. Die Messungen führen zu a : b : c = 1,3847 : 1 : 1,6758; ac = 81° 48′. (BMfr. **12**. 366—78. 2/8. [9/5.*] 89.) NIES.

**G. Wyrouboff**, *Einige Bemerkungen zu einem Aufsatze von Vernadsky.* Es handelt sich um die Arbeit VERNADSKY's über die Krystalle des *Trimesinsäuretriäthylesters* (**90**. I. 11), welche der Vf. im Gegensatze zu VERNADSKY wegen der dann notwendigen Annahme aufserordentlich komplizierter Symbole der Formen nicht dem hexagonalen Krystallsysteme zuzählen möchte. Er bedauert das Fehlen jeder optischen Unters., welche, wie er meint, wohl sicher die Zugehörigkeit der Substanz zu dem rhombischen oder monoklinen Systeme bewiesen haben würde. (BMfr. **12**. 398—401. 2/10. [13/6.*] 89.) NIES.

**E. Bichat** und **A. Guntz**, *Entstehung von Ozon durch elektrische Entladungen.* Die Bedingungen, unter welchen Ozon hierbei entsteht, sind noch nicht bekannt, und man weifs noch nicht, ob die verschiedenen Arten der elektrischen Entladung als elektrische Erscheinungen im eigentlichen Sinne oder nur durch die Temperaturerhöhung wirken, welche sie in dem durchströmten Sauerstoffe hervorrufen. Die Versuche, welche Vff. angestellt haben, sprechen für die letztere Möglichkeit. (An. [6.] **19**. 131—144. Januar.) SACHSSE.

**O. Loew**, *Über Bildung von Ozon bei rascher Verbrennung.* (Berichtigung.) Nach den Mitteilungen von ILOSVA (**89**. II. 841) entsteht bei der lebhaften Verbrennung kein Ozon. Diese Behauptung ist nach dem Vf. nicht ganz richtig. Unter gewöhnlichen Umständen wird das entstehende Ozon durch die hohe Temperatur der Flamme wieder zerstört. Wenn man aber diese Temperatur durch einen heftigen, quer auf den oberen Teil einer Flamme getriebenen Luftstrom herabsetzt, so bekommt man einen intensiven Ozongeruch, der mit gar nichts anderem zu verwechseln ist. (B. **22**. 3325. 13/1.) SACHSSE.

**Kupferschläger**, *Reinigung der arsenhaltigen Schwefelsäure.* Vf. behandelt die mit dem gleichen Gewicht destillierten Wasser verd. Schwefelsäure mit einem Strom schwefliger Säure, um die Arsensäure, Salpetersäure etc. zu reduzieren. Dann läfst er zweimal bis zur Sättigung $H_2S$ hindurchgehen und an einem warmen Ort absetzen. Die klare Schwefelsäure wird dann in einer Retorte erhitzt, bis ungefähr das bei der

anfänglichen Verdünnung angewandte Volum Wasser übergegangen ist. (Msc. [4.] 3. 1434. Dezember 89.) SACHSSE.

**C. Chabrié**, *Dampfdichte des Selenchlorids.* BERZELIUS erhielt das $SeCl_4$, indem er einen Cl-Strom über Selen in der Kälte leitete. Es bildet sich zunächst $Se_2Cl_2$, dann das Tetrachlorid. Der auf diese Weise erhaltene Körper bildet kleine und undurchsichtige Krystalle. Vf. erhielt mehrere mm lange und glänzende Krystalle, indem er den auf diese Weise dargestellten Körper nochmals mit sorgfältig getrocknetem Cl behandelte und dann das mit Cl gefüllte Rohr, an beiden Enden verschlossen, an dem einen Ende auf 190—200° erhitzte, während das andere Ende kalt blieb. In diesem bildeten sich die erwähnten Krystalle, die nunmehr zur Bestimmung der DD. dienten. Der bei 360° in einer N-Atmosphäre nach der Methode von V. MEYER ausgeführte Vers. ergab, daſs bei dieser Temperatur das Tetrachlorid zerfällt nach: $2SeCl_4 = Se_2Cl_2 + 3Cl_2$. Das Chlorür, $Se_2Cl_2$, destilliert ohne Zers., und seine Dampfdichte entspricht der theoretischen. (BPar. [3.] **2**. 803—5. Paris. Laborat. FRIEDEL.) SACHSSE.

**G. Denigès**, *Unterscheidung von Phosphoroxychlorid und Phosphorchlorür.* REINITZER und GOLDSCHMIDT haben bei ihrer Arbeit (**60**. 419) über die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Metalle gefunden, daſs wenn das Oxychlorid im Überschusse gegen Zink angewandt wird, sich neben Zinkchlorid und Metaphosphat auch das Oxyd $P_4O$ bildet. Läſst man umgekehrt das Zink im Überschusse sein, indem man das Oxychlorid tropfenweise darauf fallen läſst, so erhitzt sich das Ganze, und meist entsteht eine von weiſsen Dämpfen von $P_2O_5$ umgebene Flamme. Gleichzeitig bildet sich etwas Phosphorzink, so daſs man auf Zusatz von Wasser zu dem Gemenge selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff erhält. Beiderlei Thatsachen können zur Unterscheidung von Phosphoroxychlorid und -chlorür benutzt werden. Man bringt in eine trockene Röhre etwas Zinkpulver und giebt einige Tropfen der zu untersuchenden Fl. darauf, so daſs diese im Überschusse ist. Das Chlorür ist ohne wahrnehmbare Einwirkung, mit dem Oxychlorid entsteht dagegen sofort lebhafte Rk., und das graue Pulver wird zuletzt durch Bildung des Oxyds $P_4O$ gelb. Setzt man unter Umschütteln etwas Wasser hinzu, so löst sich das Zn auf und giebt im Falle des Chlorürs eine fast klare Lsg., im Falle des Oxychlorids bleibt $P_4O$ zurück und tritt nun um so deutlicher hervor. Man kann auch umgekehrt verfahren und auf überschüssiges Zink einen oder zwei Tropfen der zu untersuchenden Fl. fallen lassen, auf Zusatz von Wasser entwickelt sich dann selbstentzündlicher Phosphorwasserstoff, wenn die Fl. Oxychlorid war, mit dem Chlorür bleibt die Erscheinung aus. (BPar. [3.] **2**. 787—88. 20/12. 89.) SACHSSE.

**Fr. Ebel**, *Über antimonsaure Salze,* Im Anschluſs an HEFFTER's Arbeit (Pogg. An. **86**. 418) hat Vf. durch Fällung von Metallsalzlsgg. mit einer Lsg. von reinem Natriumantimoniat $Na_2H_2Sb_2O_7 + 7H_2O$ (3 g sind l. in 1200 ccm sd. W.), folgende Antimoniate dargestellt und untersucht: $BaSb_2O_6 + 5H_2O$; $BeSb_2O_6 + 6H_2O$; $AgSb_2O_6 + 3H_2O$; $CuSb_2O_6 + 5H_2O$; $COSb_2O_6 + 6H_2O$; $PbSb_2O_6 + 5H_2O$; $ZnSb_2O_6 + 5H_2O$; $MnSb_2O_6 + 5H_2O$ amorphes $CoSb_2O_6 + 6H_2O$; krystallisiertes $CoSb_2O_6 + 12H_2O$; amorphes $NiSb_2O_6 + 6H_2O$; krystallisiertes $NiSb_2O_6 + 12H_2O$; $Fe_2O_3.Sb_2O_5 + 7H_2O$; $Al_2O_3.Sb_2O_5 + 9H_2O$. Näheres über die Verss., welche z. Tl. gleiches Ergebnis wie die von BEILSTEIN und BLAESE (**89**. I. 803) hatten, soll später mitgeteilt werden. (B. **22**. 3044—45. 9/12. [15/11.] 89. Schmidtmannshall bei Aschersleben.) WAGNER.

**Clemens Winkler**, *Über die Reduktion von Sauerstoffverbindungen durch Magnesium I.* Die hohe Verbrennungswärme des Magnesiums gab dem Vf. in Verein mit der Erwägung, daſs thermochemische Studien durch neue Wahrnehmungen über Affinitätsverhältnisse gefördert werden, Veranlassung, das *Verhalten der Oxyde gegen Magnesium* zu prüfen. Die Einteilung der Oxyde geschah im Anschlusse an das

periodische System, über dessen erste Hauptgruppe Li, Na, K, Rb, Cs mit der Nebengruppe Cu, Ag, Au heute berichtet wird.

Verwendet wurden in der Hauptgruppe statt der schwierig rein zu erhaltenden Oxyde die Carbonate, welche der Gleichung:

$$R'_2CO_3 + 3Mg = R'_2 + C + 3MgO$$

entsprechend zerlegt werden, in der Nebengruppe die Oxyde — beim Ag auch das Carbonat —, welche nach:

$$R''_2O + Mg = R''_2 + MgO$$

zerfallen.

Die sorgfältig getrockneten und in erw. Porzellanmörser gemischten Substanzen wurden in einseitig geschlossenem Glasrohre vorsichtig erwärmt. Da die Wirkung zum Teil sehr heftig ist, dürfte bei Wiederholung der Vers. zu empfehlen sein, höchstens 0,2 g des Oxyds und Carbonats zu wählen, es erfolgt selbst dann z. B. bei $Li_2CO_3$ sehr heftige Explosion.

Die Resultate erhellen aus einer vom Vf. gegebenen Tabelle.

I. Gruppe.

| A. Hauptgruppe Carbonate $R''_2CO_3$ | B. Nebengruppe Oxyde $R''_2O$. |
|---|---|
| Li 7,01. Heftige, explosionsfähige Verpuffung begleitet von Feuererscheinung und gewaltsamem Fortschleudern der M. unter vollkommener Vergasung u. scheinbarem Verschwinden des reduzierten Metalles. | — |
| Na 23,00. Kräftige Verpuffung unter Feuererscheinung u. vollkommener Verflüchtigung, aber teilweiser Wiederkondensation des reduzierten Na im kühlen Teile der Röhre. | — |
| K 39,03. Ruhige und gefahrlose, schon beim gelinden Erhitzen eintretende Reduktion ohne Feuererscheinung und ohne wesentliche Kaliumverflüchtigung. | — |
| — | Cu 63,18. Mäfsig starke, gefahrlose, von Feuererscheinung u. teilweisem Fortschleudern der M. begleitete Verpuffung. |
| Rb 85,20. Bei gelindem Erhitzen keine, bei stärkerem ruhig verlaufende, von schwachem Aufglühen u. teilweiser Rb-Verflüchtigung begleitete Reduktion. | — |
| — | Ag 107,66. Explosionsartig verlaufende Reduktion, begleitet von Knall und blitzartiger Lichterscheinung. |
| Cs 132,70. Keine Reduktion, selbst im Gebläsefeuer. | — |
| — | Au 196,20. Ruhiger Zerfall des Goldoxyduls in seine Elemente ohne Mitwirkung des vorhandenen Magnesiums. |

In der Hauptgruppe ist also mit zunehmenden Molekulargewicht die Reduktion schwächer, in der Nebenreihe aber stärker, die Ausnahme bei Gold ist nur scheinbar, weil das Goldoxydul zerfällt, ehe das Magnesium zur Wirkung kommt.

Es steht dies mit Beketow's Beobachtung über die Änderung der Oxydationswärme mit dem Atomgewicht im Einklang (vgl. **88**. 994. 1568) Warren's Angabe

(89. II. 937), wonach Mg Alkalien u. alkal. Erden nicht reduziert werden, ist durch Vf. widerlegt.

Von den Einzelheiten sei noch folgendes hervorgehoben. Die Darst. des Kaliums durch Magnesium erscheint bei Verwendung von KOH wohl möglich, der Anwendung von $K_2CO_3$ steht im Wege, daſs sich dann leicht das gefährliche Kohlenoxydkalium bildet. Die Bildung derselben ist stets bei unzureichendem Magnesium zu besorgen, da dann die Rk. nicht nach:

$$CO{<}^{OK}_{OK} + 2Mg = C + K_2O + 2MgO,$$

sondern nach:

$$CO{<}^{OK}_{OK} + 2Mg = CO + 2K + 2MgO$$

erfolgt, allerdings nur bei langsamem Erhitzen, während bei plötzlicher und starker Erhitzung die Rk. typisch, unter Nichteintreten des überschüssigen Carbonates, nach $CO{<}^{OK}_{OK} + 3Mg = C + 3MgO + 2K$ verläuft. Da nach den Verss. die Gruppe OK leichter, als die Gruppe CO reduziert wird, so nimmt Vf. für Kohlenoxydkalium die Formel $CO{<}^{K}_{K}$ an.

Die Rk. giebt ein Mittel zur bequemen Darstellung von metallischem Rubidium, doch müssen eiserne Röhren verwendet werden. Man gewinnt hier alles Metall, während bei Verwendung von Al nach Beketow (88. 1568) die Hälfte als Aluminat zurückbleibt.

Die Reindarstellung der Cäsiumpräparate wird wahrscheinlich erleichtert, weil K und Rb sich mit Mg abdestillieren lassen. (B. **23**. 44—57. 28/1. [2/1.] Freiberg i. Sachsen. Lab. d. k. Bergakademie.) Wagner.

**Alfred Ditte**, *Vergleichende Untersuchungen über die Einwirkung der Metalle auf Schwefelsäure.* Dieselbe kann in zweierlei Weise vor sich gehen; das Metall kann bei seiner Auflösung schweflige Säure oder Wasserstoff entwickeln. Daneben aber finden meistens noch einige Nebenrkk. statt, von denen Vf. folgende in Betracht zieht. 1. Zwischen dem Metall und der entwickelten $SO_2$ kann eine Wechselwirkung eintreten; einige Metalle liefern einfach mit der schwefligen Säure Wasserstoff, andere bilden Hydrosulfite, Thionate, Sulfüre und geben zur Abscheidung von Schwefel und Entwicklung von Schwefelwasserstoff Anlaſs. 2. Gemeinsam entwickelter H und $SO_2$ können zu Schwefelabscheidung und Schwefelwasserstoffentwicklung Anlaſs geben. 3. Durch den entwickelten H wird bei Temperaturen über 40° die Schwefelsäure reduziert zu schwefliger Säure, und in verd. Lsg. der Säure entwickeln die beiden Stoffe Schwefelwasserstoff; doch liefern Metalle, wie Natrium, Magnesium, die nur H, keine $SO_2$ entwickeln, ein von $H_2S$ freies Gas, so daſs eine direkte Reduktion der $H_2SO_4$ zu $H_2S$ unwahrscheinlich ist. 4. Schwefelsäure und der auf einer der bezeichneten Weisen entstandene $H_2S$ können $H_2O$ u. S bilden; konzentrierte Schwefelsäure reagiert auf $H_2S$ schon bei 0°, verdünntere aber nicht einmal bei hoher Temperatur. 5. $H_2S$ und $SO_2$ reagieren in Schwefelsäure gelöst unter S-Abscheidung aufeinander, doch kommen sie auch in dem vom Metall entwickelten trockenen Gasgemische unverbunden neben einander vor. 6. Bei höherer Temperatur reduziert der durch eine der aufgezählten Nebenrkk. abgeschiedene S die Schwefelsäure zu schwefliger Säure.

Vf. teilt die Metalle ihres Verhaltens zur Schwefelsäure nach in zwei Gruppen ein; die erstere, zu der Silber, Quecksilber, Kupfer, Blei, Wismut gehören, werden nur von konzentrierter heiſser Säure angegriffen und liefern ohne jede Nebenrk. schweflige Säure. Auf die Metalle der zweiten Gruppe reagiert die Schwefelsäure bei jeder Temperatur u. Konzentration, um bei niederen Temperaturen H, bei höheren gleichzeitig $SO_2$, und zwar letztere in um so gröſserer Menge zu liefern, je konz. sie

ist. Man kann also durch geeignete Wahl von Konz. und Temperatur Gasgemische von jeder beliebigen Zus. erhalten. Wenn das betreffende Metall gleichzeitig auf die schweflige Säure einwirkt und Sulphür bildet, so wird je nach der Gröfse dieser Einw. gleichzeitig $H_2S$ entwickelt, der einen Teil der schwefligen Säure zerstört und zu Schwefelabscheidung Veranlassung giebt, der seinerseits wieder auf die Schwefelsäure einwirken kann. Reagieren Metall und Säure unter solchen Verhältnissen miteinander, dafs die Bildung von $SO_2$ ausgeschlossen wird, so fallen alle Nebenwirkungen fort, und man erhält wieder reinen H. Zu dieser zweiten Gruppe gehören Mangan, Nickel, Kobalt, Eisen, Zink, Kadmium, Aluminium, Zinn, Thallium und wahrscheinlich auch die Alkalimetalle. In verd. Säure liefern letztere reinen H, mit konz. warmer Säure reagieren sie unter explosiver Heftigkeit, so dafs hier ihr Verhalten nicht unters. werden kann. Die Metalle der ersten Gruppe reagieren unter bedeutend geringerer Wärmeentwicklung, die teilweise sogar negativ ist, mit der Schwefelsäure als die der zweiten Gruppe. (An. [6.] **19**. 68—92. 3/1.) NERNST.

**W. Spring** und **M. Lucion**, *Über die Konstitution des Mangansuperoxyds*. Vff. besprechen zunächst die Ansichten von TRAUBE und RICHARZ (**88**. 885). Dieselben stehen im Widerspruche mit der Anschauung, dafs $MnO_2$ nicht im eigentlichen Sinne ein Superoxyd, sondern ein Manganat oder Permanganat des Mangans sei, z. B. $5MnO_2 = 3MnO.Mn_2O_7$. Die Bildung von $MnO_2$ durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Manganoxydalsalze erklärt sich nach letzterer Annahme leicht als doppelte Zers. verbunden mit der Bildung eines basischen Salzes nach:

$$MnO.SO_3 + K_2O.Mn_2O_7 = MnO.Mn_2O_7 + K_2SO_4$$
$$MnO.Mn_2O_7 + 2MnO.SO_3 + 2H_2O = Mn_5O_{10} + 2H_2SO_4.$$

Der salzartige und zuweilen basische Charakter des Mn-Superoxyds findet sich besser durch die Formel $3MnO.Mn_2O_7$ als durch O=Mn=O ausgedrückt. Eine Substanz nach der Formel $3MnO.Mn_2O_7$ kann auch sauren Charakter haben und sich mit MnO zu $4MnO.Mn_2O_7$ verbinden. Vff. untersuchen zunächst, ob das $MnO_2$ eine analoge Konstitution mit den alkal. Superoxyden ($BaO_2$) besitzt, und können diese Frage verneinen. Sie suchen dann weiter das Superoxyd durch doppelte Zers. mit Hilfe eines Manganats zu erhalten. Bringt man bei Wasserbadtemperatur reines Ba-Manganat mit Manganoxydulsulfat zusammen, so entsteht ein schwarzes Pulver von der Zus. des Superoxyds, welches man als $MnO.MnO_2$ auffassen kann. Behandelt man Na-Manganat mit Mn-Carbonat, so könnte die Rk. $Na_2MnO_4 + MnCO_3 = Mn.MnO_4 + Na_2CO_3$ eintreten. Die Rk. tritt erst bei erhöhter Temperatur ein, führt aber nicht zu $MnO_2$, sondern zu $Mn_3O_4$, wahrscheinlich weil das zuerst entstandene $MnO_2$ weiter auf das durch Zers. des $MnCO_3$ entstehende MnO einwirkt. Die oben erhaltenen Verb. $MnO.MnO_2$ wurde ferner im Silberschiffchen und im Stickstoffstrome mit Natron zusammengeschmolzen, es wurde dabei $Mn_2O_3$ erhalten. Man kann daraus, wie Vff. denken, auf die Bildung von MnO schliefsen, denn $MnO_2 + MnO = Mn_2O_3$. Behandelt man reines $Mn_2O_3$ mit Salpetersäure, so bildet sich $MnO_2$, aber nicht, wie man gewöhnlich annimmt, durch Oxydation von $Mn_2O_3$, sondern durch Bildung von Manganoxydulnitrat: $Mn_2O_3 + 2HNO_3 = MnO_2 + Mn(NO_3)_2 + H_2O$. Vff. schliefsen hieraus, dafs das Mn-Superoxyd nicht die Formel $MnO_2$ hat, sondern mindestens die doppelte Formel $Mn_2O_4$, d. h. ein Manganmanganat, $MnO.MnO_2$, ist. Die Möglichkeit, das Superoxyd durch die Einwirkung von K-Permanganat auf ein Manganoxydulsalz zu erhalten, gestattet aber auch, es als ein Manganpermanganat, $Mn_2O_7.3MnO$, anzusehen. (BPar. [3.] **3**. 4—8. [5/1.*] Lüttich. Labor. de la Faculté des sciences.) SACHSSE.

**Edgar F. Smith**, *Vanadin im Ätzkali*. Vf. fand bei Einleitung von $H_2S$ in Ätzkali und Erhitzung, dafs die Lsg. eine gelbe bis rote Färbung annahm; durch HCl schied sich ein bräunlicher Nd. aus, der abfiltriert, gewaschen und mit CS, von S befreit wurde. Er wurde in Schwefelammon gelöst, gefällt, wieder gelöst und

wieder gefällt. Der schokoladenbraune Nd. gab mit Phosphorsalz eine heifs gelbe, kalt grüne Perle; die Lsg. des geglühten Nd. in reiner konz. $H_2SO_4$ wurde durch Ferrocyankalium grün gefärbt. Die Lsg. in $HNO_3$ wurde ammoniakalisch gemacht und mit einem Stück Salmiak versetzt; nach 12 Stunden hatten sich Krystalle von Ammoniumvanadat ausgeschieden, die alle Vanadinrkk. in gröfster Schärfe gaben. (ChN. **61**. 20—21.) BODLÄNDER.

**E. Mallard**, *Über die Legierungen von Eisen und Chrom.* Die Arbeit ist eine Erweiterung früherer Notizen (**89**. I. 324). Im allgemeinen bilden die Legierungen hexagonale Prismen mit Ausnahme einer solchen, für welche sich ein Gehalt von 65% an Chrom ergab. Hier sind es kleine, aber gut entwickelte rhombische Prismen, aus 110. 120 gebildet, aber ohne gesetzmäfsige Endigungen, so dafs sich nur a:b = 0,4823:1 bestimmen läfst. Eigentümlicher Weise entbehren die Körper dieser Modifikation des Magnetismus, während die hexagonal krystallisierenden Legierungen selbst bei einem Gehalt von 61,29% Chrom und 11,20% Kohlenstoff noch stark magnetisch sind. (BMfr. **12**. 425—27. 2/10. [13/6.*] 89.) NIES.

## Organische Chemie.

**Sergius Reformatzky**, *Über das erste Oxyd des fünfwertigen Alkohols aus Diallylcarbinol.* Mit Ausnahme des von KILIANI (**87**. 719) aus Arabinose erhaltenen Körpers und der Arbeiten von M. SAYTZEFF (A. **185**. 138) und W. DIEFF (**87**. 142), ist über Unterss. zur Darst. eines fünfwertigen gesättigten Alkohols nichts veröffentlicht. SAYTZEFF und DIEFF versuchten, aus Diallyl zu einem fünfwertigen A. zu gelangen, und erhielten auch durch Rk. von Silberacetat mit dem Vierfachbromdiallylcarbinol, $C_7H_{11}Br_4(C_2H_3O_2)$, und Verseifen des Ä. einen Körper der Zus. des ersten Oxydes des fünfwertigen Alkohols $C_7H_{11}O(OH)_5$. Dasselbe Oxyd, und nicht den erwarteten fünfwertigen A. selbst, erhielt Vf. auf einem anderen Wege durch Einw. von unterchloriger Säure auf Diallylcarbinol und Behandeln des Chlorhydrins mit Kali in wss. Lsg. bezw. mit viel W. bei Ggw. von Bleioxyd. Das Oxyd, $C_7H_{11}O(OH)_3$, eine farblose, im Exsikkator krystallisierende Fl. von süfslichem Geschmack, lieferte folgende Derivate: 1. Dreifach-Essigsäureäther: $C_7H_{11}O(C_2H_3O_2)_3$, (K. 250—270° bei 130—140 mm, gelbliche Fl., welche zum Teil krystallisiert), erhalten durch achtstündiges Erhitzen des Oxyds mit Essigsäureanhydrid auf 150°. 2. Fünffach-Essigäther: $C_7H_{11}(C_2H_3O_2)_5$ (braune, dickliche Fl.), erhalten durch 48-stündiges Erhitzen (120°) mit Essigsäureanhydrid. 3. Benzoësäureäther: $C_7H_{11}(C_6H_5.COO)_3$, (bräunliche, schwer bewegliche Fl.), erhalten mittels Benzoësäureanhydrid. Aus dieser Verb. konnte der fünfwertige Alkohol nicht rein erhalten werden. Hinsichtlich der Konstitution des ersten Oxyds dieses A. kommen folgende Formeln in Betracht. 1. Diallylcarbinol: $CH_2 = CH—CH_2—CH.OH—CH_2—CH:CH_2$; 2. die zwei möglichen Chlorhydrine:

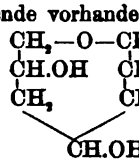
$$CH_2Cl—CH.OH—CH_2—CH.OH—CH_2—CH.OH—CH_2Cl \text{ und}$$
$$CH_2.OH—CHCl—CH_2—CH.OH—CH_2—CHCl—CH_2.OH.$$

3. Sechs isomere Anhydride infolge verschiedenartigen Austritts von einem Mol. W. aus dem fünfwertigen A., und ferner Ketone und Aldehyde durch innere Umlagerung. Von diesen für das Oxyd $C_7H_{11}O(OH)_3$ möglichen Formeln fallen zunächst die Aldehyd- und Ketonformeln weg, da das Oxyd die betr. Rkk. nicht zeigt, und fungiert das vierte Atom Sauerstoff wie in den Oxyden. Da nun das Oxyd weder W., noch Wasserstoff aufnimmt und nur schwierig Essigsäureäther giebt, diese Eigenschaften aber zum Teil mit denen des Pseudohexylenoxyds von WURTZ und des Oxyds aus Hexylenglykol (LIPP) übereinstimmen, so scheint auch das Oxyd eine diesen Körpern analoge Konstitution zu besitzen. Sonach verbindet das Sauerstoffatom zwei von einander entfernte Kohlenstoffatome, so dafs sich die für das Oxyd möglichen Formeln

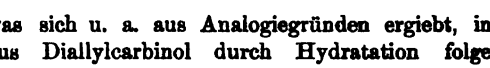
auf drei reduzieren. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert das Oxyd: Oxalsäure und die fünfwertige, einbasische Säure:

$$HO.CO—CH.OH—CH_2—CH.OH—CH_2—CH.OH—CH_2OH,$$

welche, obgleich sie alle Bedingungen zur Bildung eines Laktons besitzt, in ein solches nicht übergeht, so daſs eine von den drei noch möglichen Isomeren ausgeschlossen ist. Von den noch möglichen zwei Formeln ist die gröſsere Wahrscheinlichkeit für folgende vorhanden:



was sich u. a. aus Analogiegründen ergiebt, indem aus Diallylcarbinol durch Hydratation folgender Körper erhalten wird:



(Jpr. [2.] **41**. 54—78. 30/12. 89. Kasan. Chem. Lab. d. Prof. Alex. Saytzeff.) Wachter.

**Maquenne**, *Darstellung von Isodulcit.* Vf. schlägt vor, den Isodulcit aus Avignonkörnern (graines d'Avignon, französische Gelbbeeren), d. i. den getrockneten unreifen Beeren von verschiedenen Rhamnusarten darzustellen, welche per Kilogramm 15 g geben. Die Methode besteht darin, den Farbstoff der Körner mit schwachem Alkohol auszuziehen und die Lsg. mit Schwefelsäure zu invertieren. Der Isodulcit giebt, mit verd. Schwefelsäure destilliert, *Methylfurfurol*, identisch mit dem, welches Vf. aus dem Fucusol von Stenhouse (vgl. **89**. II. 867) dargestellt hat. Hieraus ergeben sich neue Andeutungen über die Molekularstruktur des Isodulcits und Methylfurfurols. (BPar. [3.] **2**. 785. 20/12. [22/11.*] 89.) Sachsse.

**Harry F. Keller**, *Über symmetrisches Tetrabromdiacetyl.* Vf. hat durch Bromieren des *Diacetyls* (**88**. 93. 94) Dibromdiacetyl erhalten und neuerdings beobachtet, daſs durch fortgesetzte Bromierung Tetrabromdiacetyl entsteht. Die Verb. $CHBr_2.CO.CO.CHBr_2$, gelbe Tafeln aus $CS_2$, F. 95—96°, also niedriger schm. als die Dibromverb. mit F. 116°, ist dem Tetrachlordiacetyl, welches Levy (**88**. 369 und **89**. I. 71) durch Spaltung der Chloranilsäure erhalten hat, so ähnlich, daſs Vf. dessen Beschreibung wörtlich zitiert und einen weiteren Beweis dafür erbracht sieht, daſs jene Verb. wirklich Tetrachlordiacetyl ist. (B. **23**. 35—37. 28/1. [4/1.] Univers. of. Pennsylv.) Wg.

**N. A. Bunge**, *Elektrolyse der Fettsäuren. Propionsaures Kalium* in konz. wss. Lsg. (D. 1,200) wurde unter Anwendung von Platinelektroden in einem die Sammlung der gasförmigen Prodd. gestattenden, durch eine seitliche Öffnung kommunizierenden Glasdoppelgefäſs (Fig. 42) zrrsetzt. Die Gasableitungsröhre beim negativen Pol wurde mit einem Knierohre verbunden, dessen längeres Ende unter W. tauchte und der Druckregulierung diente, während die Gasableitungsröhre vom positiven Pol zunächst mit einem Kaliapparate in Verbindung gebracht wurde, um dort $CO_2$ abzugeben, sodann mit einer langhalsigen tubulierten Retorte, die mit Brom beschickt war, welches das Gas passieren muſste; an die Retorte schloſs sich ein zweiter Kaliapparat (um Br-Dämpfe aufzunehmen), an diesen endlich ein wassergefüllter Gasometer. Der Elektrolysator wurde während des ganzen Versuches mit kaltem W. oder Schnee gekühlt. Beim Durchleiten des Stromes von vier Bunse'schen Elementen setzte die Lsg. einen festen Bodensatz (kohlensaures Kalium) ab, das Brom wurde stetig lichter, bis es endlich fast farblos war, und im Gasometer sammelte sich Gas an. Der Versuch währte unter wiederholter Erneuerung des Elektrolytes mehrere Tage. Das Brom-

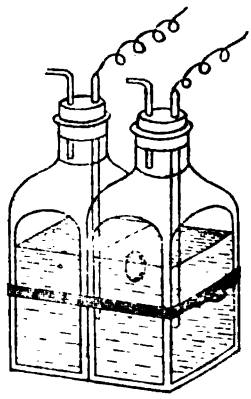


Fig. 42.

produkt erwies sich dann als fast reines Bromäthylen, das Gas im Gasometer bestand hauptsächlich aus Sauerstoff und Stickstoff gemengt mit Wasserstoff, wenig Äthylen und wenig eines gesättigten Kohlenwasserstoffes, der mit grofser Wahrscheinlichkeit für Butan gehalten werden konnte. Um vom letzteren möglichst gröfsere Mengen zu erhalten, wiederholte Vf. in einem anderen Apparate den Vers. unter möglichstem Abschlusse von Luft. Das erhaltene Gas wurde in HEMPEL's Apparat mit Ätzkali, Bromwasser, pyrogallussaurem Kalium, saurer Chlorkupferlsg. behandelt, sodann über erhitztes Palladiumschwarz geleitet, über Quecksilber gesammelt, mit KOH getrocknet und verbrannt. Das Verhalten von $CO_2 : H_2O$ ergab sich zu 1,52 und 1,55; berechnet für $C_4H_{10}$ 1,25, für $C_3H_8$ 1,33. Abgeänderte Verss. stellten indes aufser Zweifel, dafs hauptsächlich Butan vorlag mit höchst wahrscheinlich geringen Mengen eines gesättigten Kohlenwasserstoffes von geringerem C-Gehalte. Das Gas vom + Pole enthielt höchst geringe Mengen CO. Bei der Elektrolyse entstehen endlich vielleicht auch irgendwelche Ester, aber in so unbedeutenden Mengen, dafs auf deren Anwesenheit nur noch aus dem Geruche geschlossen werden kann. Quantitative Versuche liefsen erkennen, dafs unter den gasförmigen Produkten bei der Elektrolyse gekühlter konz. Lösungen durchaus nicht das Butan, wie man erwarten könnte, sondern Äthylen vorwaltet. Die Zus. war beispielsweise in Prozenten:

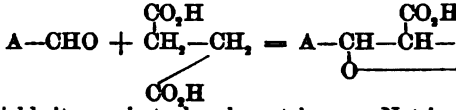
| | $CO_2$ | $C_2H_4$ | $C_4H_{10}$ | H | O |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 12,20 | 32,56 | 0,44 | 54,525 | 0,275 |
| 2. | 22,19 | 27,71 | 7,24 | 34,50 | 8,36 |
| 3. | 22,93 | 26,67 | 3,81 | 46,59 | — |
| 4. | 18,80 | 27,51 | 4,25 | 49,44 | — |

Analoge Resultate wurden bei der Elektrolyse auch minder konz. Lösungen, sowohl bei gewissen Temperaturen wie beim Erhitzen erhalten; stets waltete der ungesättigte Kohlenwasserstoff vor, wenn auch das Mengenverhältnis der einzelnen Prodd. mit der Konzentration, der Stromstärke, Temperatur und Gröfse der Elektrodenoberfläche variierte. Den gröfsten Einfluſs übt die Temperatur aus; so oft der Elektrolyt erhitzt wurde, nahm die Menge der Kohlenwasserstoffe ab, die des Sauerstoffes zu. Ähnlich wirkt Zunahme der Oberflächengröfse der Elektroden.

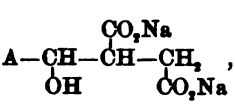
*Freie Propionsäure* mit dem gleichen Volum Wasser verd. und unter Erhitzen am Wasserbade der Elektrolyse unterworfen, lieferte unter allen Umständen sehr wenig Kohlenwasserstoffe; eine Regelmäfsigkeit zwischen der Kohlensäure- und Kohlenwasserstoffmenge konnte nicht beobachtet werden. Bei gewissen Temperaturen nimmt die Menge der Kohlenwasserstoffe bedeutend zu. Das Resultat aller dieser Versuche stimmt darin überein, dafs entgegen der KEKULÉ'schen Gleichung Äthylen gegenüber Butan vorherrscht. Ähnlich verhalten sich bei der Elektrolyse wässerige Lösungen der K-Salze der *Butter-* und *Isobuttersäure*, wobei am + Pole neben $CO_2$ und $O_2$ vornehmlich Propylen entsteht, während Trimethylen dabei nicht auftrat. Bei der Elektrolyse wässeriger Lösungen der *Essigsäure* konnte Vf. entgegen den Angaben von KOLBE und KEMPF nicht eine Spur Äthylen beobachten. Alles Obige zusammenfassend findet, Vf. in diesen Resultaten eine Bestätigung, dafs bei der Elektrolyse organischer Säuren und ihrer Salze die am + Pol sich ausscheidende zusammengesetzte Gruppe nicht direkt in ihre Bestandteile zerfällt, sondern zunächst mit W. reagiert und die ursprüngliche Säure und Sauerstoff giebt, welcher letztere im Bildungszustande den Elektrolyten oxydiert und so die verschiedenen Produkte liefert. (Z. **21**. I. 525—57. Kiew. techn. Lab. der St. Wladimir-Univ.) JANEČEK.

**Rudolph Fittig,** *Über Laktonsäuren, Laktone und ungesättigte Säuren; I. Synthese von Laktonsäuren durch Kondensation von Aldehyden mit zweibasischen Säuren und Verhalten derselben bei der trockenen Destillation.* Benzaldehyd und Bernsteinsäure vereinigen sich glatt zu Phenylparakonsäure (eine Laktonsäure) (A. **216**. 97. FITTIG u. H. W. JAYNE), eine Rk., welche bei Anwendung anderer Aldehyde und

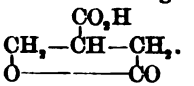
ähnlicher zweibasischer Säuren im allgemeinen analog verläufig und zu einem der wichtigsten Hilfsmittel zur synthetischen Gewinnung von Laktonsäuren, Laktonen u. ungesättigten ein- und zweibasischen Säuren von bestimmter durch ihre Bildungsweise gegebener Konstitution geworden ist. Alle auf diese Rk. untersuchten Aldehyde der Fett- und aromatischen Reihe reagieren leicht mit Bernsteinsäure und Brenzweinsäure bei Anwendung folgender Methode: Ein Gemisch von Aldehyd, bernsteinsaurem, bezw. brenzweinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid im Verhältnis der Molekulargewichte und möglichst wasserfrei, wird längere Zeit auf 80—120°, meistens auf 100—120° erhitzt, wobei ein braunes Reaktionsprodukt entsteht, das mit W. behandelt und dann nach einem ungleichen Verfahren weiter verarbeitet wird. Bei Aldehyden der Fettkörpergruppe oder bei Benzaldehyd verläuft die Kondensation mit bernsteinsaurem Natrium nach der Gleichung: (A = Alkyl.)



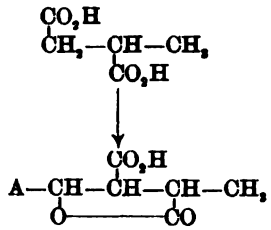
In Wirklichkeit reagiert das bernsteinsaure Natrium so, daſs es unter Aldolkondensation wahrscheinlich folgendes Natriumsalz liefert:



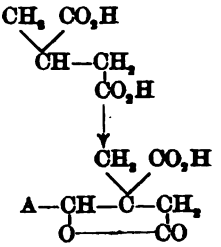
das seinerseits beim Behandeln mit W. durch die aus dem Anhydrid entstehende Essigsäure in die freie Säure oder deren saures Natriumsalz verwandelt wird. In beiden Fällen tritt dann die Laktonbildung zwischen dem COOH uud dem in $\gamma$-Stellung befindlichen OH ein. Die Ausbeute an Laktonsäuren ist um so geringer, je leichter sich der betreffende Aldehyd polymerisiert. Bei Anwendung von bernsteinsaurem Natrium entsteht nur eine Laktonsäure und sonst keine weiteren lichen Produkte. Bei Benzaldehyd entsteht neben der Phenylparakonsäure noch Phenylisocrotonsäure, letztere wahrscheinlich sekundär aus primär gebildeter Phenylparakonsäure. Letztere, sowie die Methyl-, Äthyl- u. s. w. -parakonsäuren erhielten ihre Namen infolge der einfachen Beziehung der Laktonsäuren zur Parakonsäure



Mit brenzweinsaurem Natrium wurden wegen der unsymmetrischen Konstitution der Brenzweinsäure:

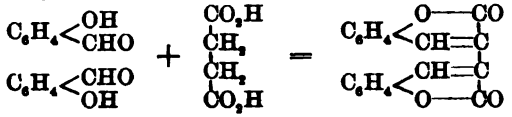


oder



$\alpha$-Verbindung Hauptprod. (I.) $\beta$-Verbindung (II.)

zwei isomere Laktonsäuren erhalten, von welchen die $\alpha$-Verbindung, welche einen höheren F. besitzt und das Hauptprod. ist, wahrscheinlich die Formel I besitzt, unter anderem auch das aus $\alpha$-Methylphenylparakonsäure gewonnene Phenylbutylen $C_{10}H_{12}$, mit dem von ARONHEIM dargestellten KW-stoff, $C_6H_5—CH_2—CH=CH—CH_3$ identisch ist. — Etwas anders reagieren die Oxyaldehyde der aromatischen Gruppe. 1. Salicylaldehyd und Bernsteinsäure kondensieren sich zu *Dicumarin:*



2. Salicylaldehyd und Brenzweinsäure liefern, da die Neigung zur Cumarinbildung überwiegt, hauptsächlich: *Cumarinpropionsäure* (I) neben geringen Mengen Laktonsäure, welch' letztere aber sofort zu *Oxyphenylmethylisocrotonsäure* (II) zersetzt wird:

I. $C_6H_4<^{O—CO}_{CH=C—CH<^{CH_3}_{CO_2H}}$ II. $C_6H_4<^{OH}_{CH=C<^{CH_3}_{CH_2.CO_2H}}$.

3. Anisaldehyd und Bernsteinsäure kondensieren sich zu *Anisylisocrotonsäure* (I), (aus primär entstandener Laktonsäure unter Abspaltung von W. und Kohlensäure), *Dianisylpentolsäure* (II) (infolge Einw. eines zweiten Moleküls Anisaldehyd, und geringen Mengen *Dianisyltetrylen* (III) (aus der letzten Säure II durch Abspaltung von Kohlensäure):

I. $C_6H_4<^{CH_3}_{CH=CH—CH_2—CO_2H}$ II. $CH_3—O—C_6H_4—CH=CH$ / $CH_3—O—C_6H_4—CH=C—CO_2H$

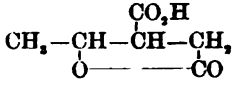
III. $CH_3—O—C_6H_4—CH=CH$ / $CH_3—O—C_6H_4—CH=CH$.

Die einfach substituierten Parakonsäuren liefern bei der trockenen Destillation gleichartige Zersetzungsprodukte und zwar: 1. Eine um 1 Mol. $CO_2$ ärmere einbasische ungesättigte Säure der $\beta\gamma$-Reihe als Hauptprodukt, so daſs für die $\beta\gamma$-ungesättigten Säuren durch diese Rk. eine vorzügliche Darstellungsmethode gewonnen ist. (NB. Bei sehr rascher Destillation geht in der Regel die gröſste Menge der Laktonsäure unverändert über); 2. ein mit dieser ungesättigten Säure isomeres gesättigtes Lakton in sehr geringer Menge; 3. eine oder (bei der Methylparakonsäure) mehrere mit der angewandten Laktonsäure isomere zweibasische ungesättigte Säuren.

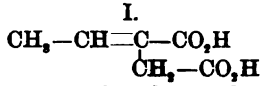
ad 1. Dafür, daſs bei der trockenen Destillation $\beta\gamma$-Säuren entstehen, sprechen folgende Gründe: a. Die Bildung der Phenylisocrotonsäure, $C_6H_5—CH=CH—CH_2—CO_2H$, aus der Phenylparakonsäure; b. die glatte Bildung von $\gamma$-Laktonen nach vorheriger Addition von Bromwasserstoff; c. die Bildung einer der Allylessigsäure, $CH_2=CH—CH_2—CH_2—CO_2H$, isomeren ungesättigten Säure, $CH_3—CH=CH—CH_2—CO_2H$, aus der Methylparakonsäure, welche ebenso glatt in gewöhnliches Valerolakton übergeführt werden kann. Sonach würde auch die aus der Äthylparakonsäure entstehende Hydrosorbinsäure in die $\beta\gamma$-Reihe gehören, und hält Vf. die Spaltung beim Schmelzen mit Kali für ungeeignet zu Schlüssen auf die Konstitution der ungesättigten Säuren. ad 2. Die Spaltung der Laktonsäuren in die Laktone: $A—\underset{O}{CH}—CH_2—\underset{CO}{CH_2}$ und Kohlensäure ist leicht verständlich. ad 3. Die teilweise Umwandlung der Laktonsäuren in die isomeren ungesättigten zweibasischen Säuren findet allgemein statt: z. B. Parakonsäure in Citrakonsäureanhydrid (hier Hauptreaktion), Methylparakonsäure zum Teil in Methylcitrakonsäure und Methylitakonsäure; diese Umlagerung wird bei den homologen Parakonsäuren aber um so mehr zur Nebenreaktion, je höher die betreffende Säure in der homologen Reihe steht. — Die aus der Brenzweinsäure bereiteten Laktonsäuren gehen bei der Destillation unter Abspaltung von 2 Mol. $CO_2$ in ungesättigte KW-stoffe (Hauptreaktion) über, während ungesättigte einbasische Säuren und Laktone in geringem Maſse auftreten; auſserdem findet eine Spaltung in Brenzweinsäure und Aldehyd statt. — Schlieſslich liefern die aromatischen Parakonsäuren auſser den angeführten Zersetzungsprodukten noch Naphtalinderivate, z. B. zwei isomere $\beta$-Methyl-$\alpha$-naphtole gewonnen aus den beiden Methylphenylparakonsäuren. (A. **255**. 1—18. 9/12. [15/9.] 89. Straſsburg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

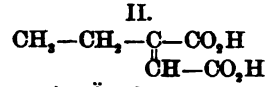
**Ignaz Fränkel**, *Acetaldehyd und Bernsteinsäure*. Beim Erhitzen von Acet-

aldehyd ($1^1/_2$ Mol.) mit bernsteinsaurem Natrium (1 Mol.) u. Essigsäureanhydrid (1 Mol.) auf 100° (12 Std.) u. dann 115—120° (24 Std.) erhält man neben Paraldehyd u. viel unverändertem, bernsteinsaurem Natrium als Kondensationsprod., (s. R. FITTIG), die *Methylparakonsäure*:



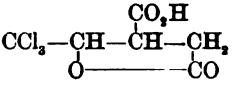
(F. 83—84°, flache Nadeln oder Blättchen, wl. in Bzl., Lg., ll. in W., A., Ä., Chlf.). Als Laktonsäure liefert sie beim Neutralisieren in der Kälte Salze von der Formel $C_6H_7O_4M'$, beim Kochen mit Basen aber Salze der zweibasischen Oxysäure $C_6H_8O_5M'_2$, welche methylitamalsaure Salze genannt werden. Salze der Laktonsäure (Methylparakonsäure): a. *Bariumsalz*. $(C_6H_7O_4)_2Ba + 3^1/_2$ W., Nädelchen, ll. in W., unl. in A.; b. *Calciumsalz* mit $2^1/_2$ $H_2O$, undeutliche Krystalle, ll. in W.; c. *Silbersalz*, Prismen, ll. in sd. W. — Salze der Oxysäure (Methylitamalsäure:) a. *Bariumsalz*, $C_6H_8O_5Ba + 3H_2O$, gallertartig, bezw. krystallinisch; b. *Calciumsalz* mit $3H_2O$, Nädelchen, ll. in kaltem W., weniger l. in heifsem W.; c. *Silbersalz*, weifs, flockig, wl. in W. — Bei langsamer Destillation (210—220°) der Methylparakonsäure erhält man folgende fünf Substanzen: 1. *Valerolacton*, $C_5H_8O_2$ (K. 204—206°, neutrale, geruchlose, schwach gelbe Fl.); 2. *Äthylidenpropionsäure*, $CH_3—CH=CH—CH_2—CO_2H$ (K. 193—194°, farbloses Öl, leicht flüchtig mit Wasserdämpfen, riecht ähnlich der Hydrosorbinsäure). Dafs diese Säure von der Allylessigsäure verschieden ist, zeigt sich sowohl an ihrem K., als auch an den Salzen u. geht ferner aus dem Verhalten u. den Eigenschaften der aus ihr dargestellten $\gamma$-Bromvaleriansäure, $CH_3—CHBr—CH_2—CH_2—CO_2H$, und Dibromvaleriansäure, $CH_3—CHBr—CHBr—CH_2—CO_2H$ (dickflüssiger, nicht erstarrender, gelblicher Sirup, s. auch R. FITTIG) hervor; 3. und 4. zwei isomere, ungesättigte, zweibasische Säuren, $C_6H_8O_4$, welche mit der Itakonsäure u. Citrakonsäure homolog sind u. sich genau wie diese verhalten. Es sind die *Methylitakonsäure* (I), (F. 166—167°, Prismen, wl. in kaltem W.) u. die *Methylcitrakonsäure* (II), (F. 100—101°, Prismen aus W., Nadeln aus Bzl.). Beide Säuren können durch Erhitzen ineinander umgewandelt werden u. liefern schön krystallisierende Salze:



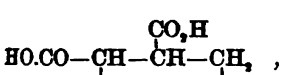


Beide Säuren werden durch Natriumamalgam in *Äthylbernsteinsäure*, $C_6H_{10}O_4$ (F. 98—99°, Nädelchen) verwandelt, u. ferner entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Methylcitrakonsäure ein Körper, der sehr wahrscheinlich *Methylmesaconsäure* (F. 194—196°, undeutliche Krystalle, wl. in heifsem W.) ist; 5. unveränderte Methylparakonsäure. (A. **255**. 18—42. 9/12. [15/9.] 89. Strafsburg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

**Harry East Miller**, *Chloral u. Bernsteinsäure* (s. R. FITTIG). Bernsteins. Natrium, Chloral u. Essigsäureanhydrid im Molekulargewichtsverhältnisse reagieren schon beim Vermischen. Zur Beendigung der Rk. wird drei bis vier Stunden auf 110—120° erhitzt, bis Gasentwickelung eintritt, worauf nach Behandlung mit W., Ansäuern mit Schwefelsäure u. Ausschütteln mit Ä. die *Trichlormethylparakonsäure*:



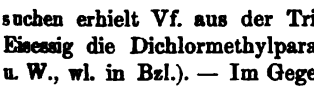
(F. 97°, Nädelchen, ll. in Ä., A.; l. in W., Bzl.) erhalten wird. Dieselbe liefert beim Neutralisieren mit kohlensauren Salzen in der Kälte zum Teil krystallisierende Salze der Laktonsäure, beim Kochen mit Basen dagegen unter Austritt des Chlors Salze der *Isocitronensäure*. Trichlormethylitamalsaures Calcium schied sich beim Eindampfen einer neutralen Lg. des trichlormethylparakonsauren Calciums aus, so dafs also das laktonsaure Salz beim Kochen mit W. ein Molekül W. aufnimmt und in freie Säure und oxysaures Salz zerfällt. Die *Isocitronensäure*:



eine sehr hygroskopische, schwach gelbe Masse, ll. in W. u. A., unl. in Ä., Bzl., entsteht aus der Laktonsäure durch Umwandlung der Gruppe $CCl_3$ in $CO_2H$ und Leg. der Laktonbildung nach der Gleichung:

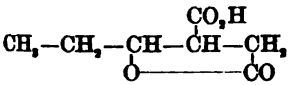
$$2C_6H_8Cl_3O_4 + 6Ba(OH)_2 = (C_6H_8O_7)Ba_3 + 3BaCl_2 + 6H_2O.$$

Die aus dem Bariumsalz mittels Schwefelsäure gewonnene Isocitronensäure (isomer mit Citronensäure) ist mit der um ein Molekül W. ärmeren Laktonsäure, der *Laktoisocitronensäure* oder *β-γ-Butyrolaktondicarbonsäure*:



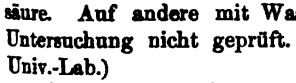
vermengt, in welche sie beim Erhitzen auf 100° übergeht. Vf. beschreibt von beiden Säuren Salze, welche sich durch ihre Schwerlöslichkeit auszeichnen und meistens nicht krystallisieren. Bei Reduktionsversuchen erhielt Vf. aus der Trichlormethylparakonsäure u. a. mittels Zinkstaub und Eisessig die Dichlormethylparakonsäure, $C_6H_8Cl_2O_4$ (F. 142°, Prismen, l. in Ä., A. u. W., wl. in Bzl.). — Im Gegensatz zu den anderen Laktonsäuren wird die Trichlormethylparakonsäure beim Erhitzen unter Verkohlung zerstört; nur ein kleiner Teil der Säure destilliert unzersetzt über. (A. **255**. 43—55. 9/12. [15/9.] 89. Straſsburg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

**Alfred Delisle**, *Propionaldehyd und Bernsteinsäure* (s. R. FITTIG). Propionaldehyd, bernsteinsaures Natrium u. Essigsäureanhydrid im Molekulargewichtsverhältnisse gemischt u. auf 110—120° 25 bis 30 Stunden erhitzt, liefern nach der Behandlung des Reaktionsprod. mit W., Salzsäure die in Ä., Chlf. ll. *Äthylparakonsäure*:



(F. 85°, aus W. Nadeln, aus Bzl. Blättchen). Diese einbasische Laktonsäure giebt beim Neutralisieren in der Kälte Salze der Formel $C_7H_9O_4M'$, beim Kochen mit starken Basen aber die Salze der zweibasischen *Äthylitamalsäure*, $C_7H_{12}O_5$, welch letztere jedoch nicht aus den Salzen isoliert werden konnte, da hierbei stets Äthylparakonsäure hinterbleibt. Bei der Destillation (200 bis gegen 300°) lieferte die Äthylparakonsäure: 1. *Caprolakton* (K. 220°); 2. eine einbasische, ungesättigte Säure, welche sich als *Hydrosorbinsäure* erwies. Sie besitzt den K. 208°, riecht nach Hydrosorbinsäure, beide stimmen vollkommen in den Salzen überein, beide gehen mittels verd. Schwefelsäure glatt in das isomere Caprolakton über, beide verhalten sich gleich gegen Bromwasserstoffsäure, beide werden durch Kalihydrat glatt in normale Buttersäure und Essigsäure gespalten, so daſs also die Identität derselben festgestellt ist; 3. ziemliche Mengen unveränderter Äthylparakonsäure. Auf andere mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Körper wurde bei dieser Untersuchung nicht geprüft. (A. **255**. 56—68. 9/12. [15/9.] 89. Straſsburg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

**Albrecht Schmidt**, *Butyraldehyd u. Bernsteinsäure*. (Siehe R. FITTIG.) Butyraldehyd (10 g), bernsteinsaures Natrium (23 g) und Essigsäureanhydrid (15 g) zwölf Stunden auf 120—125° erhitzt, kondensieren sich zu *Propylkaraponsäure*:



(F. 73,5°, schneeweiſse, baumförmige Gebilde aus W., Nädelchen aus Lg., Blättchen aus Bzl.). Dieselbe ist isomer mit der Terpenylsäure, von der sie aber in allen ihren Eigenschaften verschieden ist, und giebt, wie die übrigen Laktonsäuren, zwei Klassen von Salzen. Aus den Salzen der Propylitamalsäure diese selbst zu isolieren, gelang nicht. Bei der langsamen Destillation (Temp. nicht über 240°) wurden aus der Propylparakonsäure folgende vier verschiedene Prodd. gewonnen: 1. *Heptolakton*, $C_7H_{12}O_2$, (K. 234,5—235,5°, neutrale, wasserhelle Fl., mit Wasserdämpfen flüchtig, wl. in W.) in geringer Menge; 2. eine einbasische ungesättigte Säure, $C_7H_{12}O_2$, die *Heptylensäure*, $CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2-CO_2H$, (K. 226—228°, ölige Fl., wl. in W., liefert

gut krystallisierende Salze), welche mittels Bromwasserstoff in $\gamma$-Bromheptylsäure, $CH_3—CH_2—CH_2—CHBr—CH_2—CH_2—CO_2H$, (dickflüssiges, schweres, fast wasserhelles Öl) übergeführt wurde, die ihrerseits beim Kochen mit W. das *Heptolakton* (*$\gamma$-Propylbutyrolakton*), (K. 234,5—235,5°) (s. o.) liefert. Dieses Lakton giebt beim Kochen mit Basen leicht die Salze der *$\gamma$-Oxyheptylsäure*, welche, aus ihrem *Bariumsalz*, $(C_7H_{13}O_3)_2Ba$, dargestellt, eine sirupartige Fl. ist; 3. die *Propylitakonsäure*, $C_3H_7—CH=C<\begin{matrix}CO_2H\\CH_2—CO_2H\end{matrix}$ (F. 159°, Prismen aus W. u. Ä.), eine mit der Lactonsäure isomere zweibasische Säure, oder deren Anhydrid in sehr geringer Menge; 4. unveränderte Propylparakonsäure (bei langsamer Destillation 9—10%). A. **255**. 68—86. 9/12. [16/9.] 89. Straßburg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

**Henri Moissan**, *Eigenschaften und Darstellung des Äthylfluorids*. (An. [6.] **19**. 266—80. — C. **89**. I. 129.)

**E. Baumann**, *Über Thioaldehyde II* (*I* **89**. II. 969). Vf. zeigte früher mit FROMM, daß aus Acet- und aus Benzaldehyd bei Ggw. von konz. Salzsäure isomere Thioaldehyde entstehen. Von Wichtigkeit war festzustellen, ob auch neben dem Trithioformaldehyd HOFMANN's isomere entstehen. Thatsächlich entsteht aus $H_2S$ und Formaldehyd stets nur ein Trithioformaldehyd, wie aus Aceton nur ein Trithioaceton. Außer dieser Feststellung wurde bei den einschlägigen Verss. die Überzeugung gewonnen, daß bei Einw. von $H_2S$ auf Aldehyde zunächst Additionsprodd., $X.CH<\begin{matrix}SH\\OH\end{matrix}$, gebildet werden, welche sich unter Wasserabspaltung mit anderen gleichartigen Molekülen oder mit Aldehydmolekülen zu

und



vereinigen. Diese Verbb. gehen in Trithioaldehyde erst durch wasserentziehende Mittel, wie konz. HCl, über, wie schon A. W. HOFMANN feststellte (die Darst. H. I. 747 ist danach zu ändern). Diese Zwischenprodd. sind näher untersucht, rein konnte Vf. sie nicht gewinnen, doch wurde festgestellt, daß sie eine Sulfhydrylgruppe SH enthalten.

Ganz analoge Zwischenprodd. liefert, wie bekannt, Acetaldehyd mit $H_2S$ (vgl. KLINGER etc. H. I. 765).

Für die Richtigkeit der Anschauung über die Natur dieser Zwischenprodd. spricht auch das Verhalten des einfachen Thioacetaldehyds (MARKWALD B. **19**. 1826), welcher mit W. in Oxyäthylmerkaptan, $CH_3.CH<\begin{matrix}SH\\OH\end{matrix}$, übergeht. (B. **23**. 60—69. 28/1. [14/1.] Freiburg i. Br. Univ.-Lab.) WAGNER.

**E. Baumann** und **R. Camps**, *Über Thioaldehyde III* (vgl. vor. Referat und **89**. II. 969.) $\alpha$- und $\beta$-Trithioaldehyd gehen durch $KMnO_4$ in saurer Lsg. leicht in ein sehr beständiges Trisulfon (**89**. II. 969) über, auch der Trithioformaldehyd läßt sich leicht zu einem ebenso beständigen Sulfon oxydieren, dessen Formel $\begin{matrix}CH_2.SO_2.CH_2\\SO_2.CH_2.CO\end{matrix}$ ist. Da jedes Methylen zwischen 2 Sulfongruppen steht, sind dessen H-Atome sämtlich leicht ersetzbar. Löst man z. B. das Sulfon in einem größeren Überschuß von 10%iger Natronlauge, fügt ein gleiches Volum A. zu und überschüssiges Jodmethyl, so entsteht schon in der Kälte quantitativ Triacetontrisulfon (**89**. II. 969), unzureichendes Jodmethyl läßt partiell methylierte Prodd. entstehen, von denen aber keines rein erhalten wurde. Neben dem Trisulfon entsteht wie aus Trithioacetaldehyd auch aus Trithioformaldehyd ein Disulfon, welches noch nicht genauer untersucht ist.

*Trimethylentrisulfon*, $C_3H_6S_3O_6$, Krystallpulver, ll. in k. NaOH, w. $NH_3$ und

$NaCO_3$, konz. $H_2SO_4$ l. ohne Zers., teilweise ohne Zers. sublimierbar. (B. **23**. 69—73. 28/1. [14/1.] Freiburg i. Br. Univ.-Lab.) WAGNER.

**S. Gabriel** und **W. E. Lauer**, *Zur Kenntnis des Propylamins.* GABRIEL hat in den letzten Jahren (**88**. 399. 1331; **89**. I. 883; II. 684) das aus Äthylenbromid und Phtalimidkalium erhaltene Bromäthylphtalimid, $C_6H_4<^{CO}_{CO}>N.CH_2CH_2Br$, u. dessen Spaltprod. das Bromäthylamin, $NH_2.CH_2.CH_2Br$, mehrfach untersucht u. daran jetzt Verss. über $\gamma$-Brompropylphtalimid, $C_6H_4<^{CO}_{CO}>N.CH_2.CH_2.CH_2Br$, und $\gamma$-Brompropylamin angeschlossen. Alles verläuft wie in der Äthylreihe beschrieben, nur sind dort keine Verss. über die Einw. von Rhodankalium auf Bromäthylphtalimid ausgeführt (vergl. **87**. 1105; **88**. 399). Brompropylphtalimid bildet mit KHO *$\gamma$-Oxypropylphtalimid*, $C_{11}H_{11}NO_3$, Nadeln aus h. W., mit KHS (**89**. I. 783) entsteht *Propylmercaptophtalimid*, $C_{11}H_{11}NSO_2$, Nadeln aus sd. Lg., F. 46—48°, nl. in W., ll. in A. u. h. Lg., welches mit HCl im Rohr in *salzsaures $\gamma$-Amidopropylmercaptan*, $C_5H_{12}NSCl$, übergeht, Nadeln, F. 69°. Mit äquivalenter Menge KCNS in zwölf Teile A. von 98% gelöst und eine Stunde unter Druck erhitzt, bildet Brompropylphtalimid das *$\gamma$-Rhodanpropylphtalimid*, $C_6H_4<^{CO}_{CO}>N.CH_2.CH_2.SCN$, Nadeln aus A., F. 96 bis 98°, beim Kochen mit 10%iger KHO-Lsg. und Ansäuern erhält man HCN und *Dipropyldisulfid-$\gamma$-diphtalaminsäure*, $\left(C_6H_4<^{COOH}_{CO.NH.CH_2.CH_2.CH_2}\right)S$, Blätter, F. 136°. Die Säure entsteht aus zweimal intermediär gebildeter Rhodanpropylphtalaminsäure, $C_6H_4<^{COOH}_{CO.NH.CH_2.CH_2.CH_2SCN}$, in ähnlicher Weise wie aus Rhodanäthyl durch KHO neben Cyansäure und Blausäure Diäthyldisulfid entsteht. Die Disulfidsäure liefert mit HCl im Rohr bei 200° *salzsaures Dipropylamido-$\gamma$-disulfid*, $(NH_2CH_2.CH_2.CH_2)_2S_2$, 2 HCl, Nadeln aus A., F. 218—219°, aus dessen Lsg. Pikrinsäure das Pikrat. $C_6H_{16}N_2S_2\ 2C_6H_3(NO_2)_3OH$, gelbe Blättchen aus A., F. 145—146°, ausfällt.

Das $\gamma$-Brompropylaminbromhydrat giebt mit $Ag_2SO_4$ (vgl. **88**. 1331), *$\gamma$-Amidopropylschwefelsäure*, $NH_2(CH_2)_3OSO_2H$, Prismen aus W., F. 221°. Mit $CS_2$ entsteht aus dem $\gamma$-Brompropylaminbromhydrat *$\mu$-Mercaptopenthiazolin*, $CH_2<^{CH_2-S}_{CH_2-N}>CSH$, F. 132°, ll. in h. W., A., nicht in Säuren, ll. in fixem Alkali, welches völlig dem Mercaptothiazolin (**89**. II. 838) entspricht und wie dieses durch Oxydation mit Br-W. in ein homologes des Taurins übergeht, nämlich in *$\gamma$-Amidopropylsulfosäure*, $SO_2H.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$, Nädelchen aus 90%igem A., F. über 300°. Auch die Einw. des Rhodankaliums und Kaliumcyanats verläuft wie beim $\beta$-Bromäthylamin, man erhält *Trimethylen-$\psi$-thioharnstoff*, $CH_2<^{CH_2-S}_{CH_2-NH}>C:NH$, ziemlich unbeständiges Öl, Pikrat, $C_4H_8N_2S.C_6H_3(NO_2)_3OH$, Nadeln, F. 128°, und *Trimethylen-$\psi$-harnstoff*, $CH_2<^{CH_2-O}_{CH_2-NH}>C:NH$, Öl, Pikrat, $C_4H_8N_2O.C_6H_3(NO_2)OH$, gelbe Nadeln, F. 200° (vgl. über $\psi$-Harnstoffe **89**. II. 258 u. **90**. I. 684). (B. **23**. 87/95. 28/1. [13/1.] Berlin. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

**Die Verwendung** *des Thiophens als Lösungsmittel für Kautschuk.* In einer Abhandlung: „Betrachtungen über Gummilösungsmittel" (Gummiztg. **4**. Nr. 3), wird die Verwendung des Thiophens zur Auflösung des Kautschuks in folgender Weise besprochen: Das Thiophen scheint besonders für einige afrikanische Kautschuksorten von schwerer Löslichkeit ein gutes Lösungsmittel zu sein. Auch bei der Chlorschwefelvulkanisation ist Thiophen verwendbar. Da die Benzole 0,18—0,7% Thiophen enthalten, so könnte dasselbe bei regelmäßigem Bedarf zu mäßigem Preise hergestellt werden.

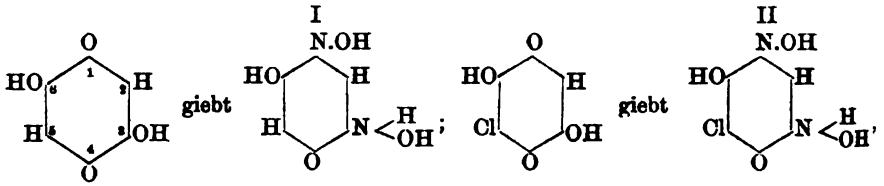
Die „DCh." macht in Bezug darauf aufmerksam, dafs diese Mitteilungen den thatsächlichen Verhältnissen durchaus nicht entsprechen. Die Darst. des Thiophens aus Bzl. ist nicht ganz einfach. Thatsächlich wird heute Thiophen nicht aus dem Bzl., sondern aus bernsteinsaurem Natron u. Phosphortrisulfid gewonnen. Die erzielte Ausbeute beträgt 50 % der theoret. Menge. An eine technische Verwendung dieser Verb. ist also, auch nur für ganz bestimmte Zwecke, nicht zu denken. (DCh. **5**. 9—10. 7/1.) PROSKAUER.

**Anton Ihl**, *Einwirkung der Phenole auf Honig.* Honig, übergossen mit etwas wss. Phloroglucinlsg. und mit viel konz. HCl, giebt nach einiger Zeit eine schwach rötliche Färbung, welche nach längerer Zeit immer schärfer hervortritt. Mit Resorcinlsg. erhält man unter denselben Umständen eine prächtig lichtrote Färbung. Die anderen Phenole wirken erst beim Erwärmen auf Honig ein: Eine Honiglsg. wird von wss. Anilinsulfatlsg. nach einiger Zeit gelb gefärbt. Diese und die zwei vorher angegebenen Rkk. rühren nach Ansicht des Vf.'s von aromatischen Verbb. her, wie sie im Holze vorkommen. Beim vorsichtigen Eindampfen der gebrauchten Sulfitlsg. erhält man eine M., welche nach den Rkk. gegen die Phenole zu den Kohlehydraten gerechnet werden mufs. (ChZ. **14**. 3. 1/1.) SACHSSE.

**C. F. Cross** und **E. J. Bevan**, *Acetylierung der Cellulose.* (JCh. **57**. 1—4. — C. **90**. I. 21.) ARENDT.

**Louis Hugounenq**, *Über die Chlorierung des Phenols.* (BPar. [3.] **2**. 805—12. 20/12. 89. — C. **89**. II. 558.) SACHSSE.

**Fr. Kehrmann** und **W. Tiesler**, *Über die Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Para-dioxy-p-chinone.* Das von NIETZKI und SCHMIDT dargestellte Paradioxychinon sowohl, als auch dessen Chlorderivat (**90**. I. 115) liefern mit salzsaurem Hydroxylamin in gegen die bisherigen Erfahrungen verlaufender Rk. folgende Oxime:




so dafs bei der Oximierung nur ein Chinonsauerstoffatom durch NOH und gleichzeitig ein in m-Stellung dazu befindliches Hydroxyl durch NH.OH ersetzt werden. Diese Oxime werden sowohl durch Oxydation, wie durch Reduktion in bereits bekannte symmetrische Dinitro-, resp. Diamidoresorcinderivate übergeführt. So liefert der Körper I mit Salpetersäure unter gleichzeitiger Nitrierung das gewöhnliche Trinitroresorcin, $C_6NO_2^1.H^2.NO_2^3.OH^4.NO_2^5.OH^6$, der Körper II mit Salpetersäure das von TYPKE (Jpr. **40**. [2.] 490) beschriebene Chlorderivat $C_6.NO_2^1.H^2.NO_2^3.OH^4.Cl^5.OH^6$. Durch Reduktion geht das Dioxim I in das Diamidoresorcin von TYPKE $C_6NH_2^1.H^2.NH_2^3.OH^4.H^5.OH^6$, und das Dioxim II in das Monochlordiamidoresorcin, $C_6NH_2^1.H^2.NH_2^3.OH^4.Cl^5.OH^6$, über. Der Körper II, das *Monochloroxamidooxychinonoxim*, krystallisiert in farblosen, körnigen Aggregaten, welche im Exsikkator undurchsichtig und hellgrau werden, zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, und ist fast unl. in sd. W., Ä., A., Bzl., dagegen ll. in Alkalien, welche Lsg. aber sich beim Erwärmen zersetzt. (Jpr. [2.] **41**. 87—91. 30/12. [Aug.] 89. Freiburg i. Br.) WACHTER.

**G. H. Wadsworth**, *Wirkung von Aldehyden und Ammoniak auf α-Diketone.* (JCh. **57**. 8—12. — C. **90**. I. 118.) ARENDT.

**C. Chabrié**. *Synthese aromatischer Selenverbindungen.* Vf. hat schon seit längerer Zeit vorläufige, unfertige und daher sich zum Teil widersprechende Arbeiten über

diesen Gegenstand veröffentlicht (vgl. **88**. 1205; **89**. I. 287. 671; **89**. II. 407. 873). Der Zweck der vorliegenden Arbeit soll sein, diese Arbeiten im ganzen darzustellen, und wir wollen versuchen, dem Vf. hierin zu folgen, obwohl bei dieser Art wissenschaftlicher Veröffentlichungen dem Ref. sein Amt aufserordentlich erschwert wird. Vf. behandelt zunächst die Einw. von $SeCl_4$ auf Benzol, worüber bereits **89**. II. 407 hinreichend Auskunft giebt. Auch bezüglich der nächsten Abschnitte, Einw. von $SeCl_4$ auf Benzol bei Ggw. von Aluminiumchlorid und Einw. von Selen auf metallorganische Verbb. können wir auf das eben genannte Citat verweisen. Vf. untersucht ferner, ob die Formel des Phenylselenürs $Se(C_6H_5)_2$ oder $Se_2(C_6H_5)_4$ sei, und entscheidet sich für die erstere Formel. Es folgen Verss. über die Einw. oxydierender Mittel auf Phenylselenür, worüber **89**. II. 873 zu vergleichen. Neu, oder wenigstens in früheren Referaten nicht angeführt, ist die Einw. von Selenigsäureanhydrid auf fette und aromatische Amine. Mit Anilin reagiert es lebhaft in der Kälte, bei 120—130° ist die Rk. explosiv. Vf. erhielt schliefslich einen violetten Farbstoff, welcher indes nicht näher beschrieben wird. Mit Äthylamin ist die Rk. weniger lebhaft und liefert einen ebenfalls nicht weiter beschriebenen krystallisierten Körper. Beiläufig macht Vf. hierbei eine Bemerkung über das Selenigsäureanhydrid. Dasselbe wird als Körper beschrieben, der ohne zu schm. sublimiert. Vf. konnte es im zugeschmolzenen Rohre bei 340° schm., wobei es eine krystallinische, von der gewöhnlichen ganz abweichende Struktur annimmt. Selenige Säure wird durch einen Wasserstoffstrom nicht reduziert, H im nascierenden Zustande reduziert, eine Glykoselsg. wirkt nicht reduzierend, setzt man aber Hefe zu, so tritt Reduktion ein. Bei der Bestimmung des Selens erhält man richtige Resultate, wenn man dasselbe bei 100° trocknet, bei 180° getrocknet fallen die Resultate zu hoch aus, und zwar kann man annehmen, dafs sich dabei das schon von BERZELIUS erwähnte Protoxyd SeO bildet, dessen Existenz später in Zweifel gezogen wurde. Die Messung der Oberflächenspannung der flüssigen Selenverbb. ergab, dafs diese im umgekehrten Verhältnisse mit ihrem D. sich ändere. Führt man in ein Molekül Phenylselenür Cl oder O ein, so ist die Oberflächenspannung des Prod. geringer als die des Selenürs, um so geringer, als das Atomgewicht des eingeführten Elementes höher ist. Vf. giebt endlich die Strukturformeln der Se-Verbb., welche dem Ref. selbstverständlich erscheinen. (BPar. [3.] **2**. 788—803. Paris. Lab. FRIEDEL, Faculté des sciences. 20/12. 89.) SACHSSE.

**P. W. Abenius**, *Über einige Piazinabkömmlinge.* (Schlufs von **90**. I. 119). II. *Einwirkung vom Chromsäure auf Diacidihydropiazinderivate in Eisessiglösung.* Die Oxydation der Diacidihydropiazinderivate in Eisessiglsg. durch Chromsäure verläuft in zwei Phasen, indem zunächst eine *Dioxalylverb.* entsteht (Ersatz von vier Wasserstoffatomen durch zwei Sauerstoffatome):

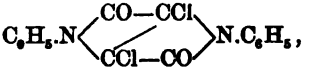
$$R.N<\begin{matrix}CO-CH_2\\CH_2-CO\end{matrix}>N.R + 4O = 2H_2O + R.N<\begin{matrix}CO-CO\\CO-CO\end{matrix}>N.R,$$

und dann diese Dioxalylverb. unter Austritt von 1 Mol. $CO_2$ in eine substituierte *Parabansäure* übergeht:

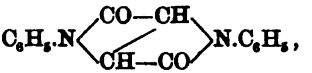
$$R.N<\begin{matrix}CO-CO\\CO-CO\end{matrix}>N.R + O = CO_2 + R.N<\begin{matrix}CO-CO\\CO\end{matrix}>N.R,$$

(ein direkter Übergang eines sechsgliederigen Stickstoffkernes in einen fünfgliederigen durch Oxydation, analog der Bildung von Isatin aus Carbostyril [B. **14**. 1921]). So erhielt Vf. folgende Körper: 1. *Dioxanilid*, $C_6H_5.N<(CO-CO)_2>N.C_6H_5$, (sechsseitige Schuppen, wl. in allen Lösungsmitteln), erhalten aus Diphenyldiacidihydropiazin durch kurzes Kochen (zwei Minuten) mit der berechneten Menge Chromsäure. Dieser Körper geht durch Erhitzen mit Anilin in Oxanilid, $C_6H_5.NH.CO.CO.NH.C_6H_5$, (Tafeln) über. 2. *Diphenylparabansäure*, $C_{15}H_{10}N_2O_3$, (F. 204°, Nadeln, wl. in W., ll. in A. und Ä.), erhalten wie Dioxanilid, unter Anwendung eines Überschusses von Chromsäure und durch längeres Kochen (15—20 Min.). 3. *Dioxal-p-toluid*, $CH_3^1.C_6H_4.N^4<[CO-CO]_2>N^4$.

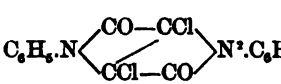
$C_6H_4.CH_3^1$, (F. über 300°, wl. in allen Lösungsmitteln, sechsseitige Blättchen), Darst. wie bei Dioxanilid. 4. *Di-o-tolylparabansäure*, $C_{17}H_{14}N_2O_3 + {}^1/_2$ Mol. Bzl., (F. 202 bis 203°, weiſse Nadeln aus Bzl.), erhalten als einziges Oxydationsprodukt aus Di-o-tolyldiacidihydropiazin mittels Chromsäure. — III. *Dichlordiacipiazine:* 1. *Diphenyldichlordiacipiacin:*



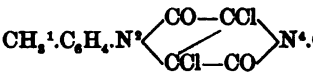
(F. 247°, weiſse Nadeln oder Prismen, ll. in h. A., wl. in kaltem A. und Ä.), erhalten aus Diphenyldiacidihydropiacin mittels Phosphorpentachlorid u. Phosphoroxychlorid ganz wie die entsprechenden o-Tolylverb. (**88**. 1482). Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor werden aus der Verb. die Chloratome herausgenommen, wobei sehr wahrscheinlich *Diphenyldiacipiacin:*



entsteht. Säuren greifen die Dichlorverb. nicht an, Alkalien zersetzen dieselbe beim Erwärmen. 2. *Phenyl-o-tolyldichlordiacipiazin:*



(F. 174—175°, weiſse Nädelchen, ll. in A., Ä. und Bzl., wl. in Lg.), Darst. analog der Diphenylverb. 3. *o-Tolyl-p-tolyldichlordiacipiazin:*



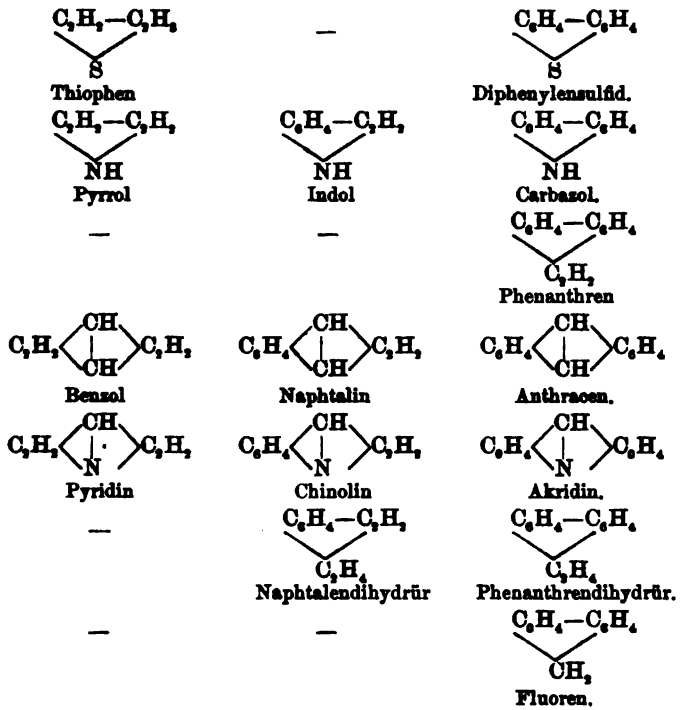
(F. 146°, weiſse Nadeln, ll. in heiſsem A.), Darst. wie die Verbb. 1. u. 2. (Jpr. [N. F.] **41**. 79—86. 30/12. [Sept.] 89. Upsala. Univ.-Lab.) WACHTER.

**E. Erlenmeyer, jun.,** *Über eine Darstellungsmethode der Benzallävulinsäure und ihres Dibromids.* Benzallävulinsäure entsteht mit 50% Ausbeute durch Erhitzen von 11,6 Lävulinsäure in 200 ccm W., mit 8 g Natronlauge (welche Konz.?) in 160 ccm W., 10,2 Benzaldehyd und 100 ccm A. auf dem Wasserbade unter häufigem Umschütteln. Wenn nach etwa 20 Minuten die nun hellgelbe Lsg. sich bei raschem Abkühlen nur schwach trübt, wird die kalte Lösung mit HCl zers. Wie Benzallävulinsäure (ERDMANN, **89**. II. 1025), giebt auch Benzaldehyd mit Lävulinsäure in konz. $H_2SO_4$ eine rote Lsg.

ERDMANN (a. a. O.) erwähnt die Bildung eines Additionsprod. aus Br u. Lävulinsäure in Chlflsg., dessen Isolierung ihm nicht gelang. In Eisessiglsg. — beides für sich in Essig gel. — bildet sich das Dibromid leicht und krystallisiert sich beim Erkalten der sich freiwillig erwärmenden Lsg. aus, $C_{12}H_{12}Br_2O_3$, Prismen, F. 153° unl. Zers., l. in konz. $H_2SO_4$ mit gelber, beim Erwärmen blaugrün werdender Farbe. (B. **23**. 74—76. 28/1. [15/1.] Darmstadt. Lab. d. techn. Hochschule.) WAGNER.

**G. Krämer** und **A. Spilker,** *Über das Cumaron im Steinkohlenteer.* Im Steinkohlenteer finden sich ansehnliche Mengen von *Cumaron* (H. II. 1076), $C_6H_4{<}^{C_2H_2}_{O}$, welches FITTIG zuerst als Spaltungsprod. der Cumarilsäure darstellte, und welches HANTZSCH als Furfuranderivat auffaſste. Cumaron bildet neben Furfuran, $C_2H_2{<}^{CH_2}_{O}$, (im Holzteer) und Diphenylenoxyd, $C_6H_4{<}^{C_6H_4}_{O}$, (im Stuppfett) die einfachsten Typen für viele Teerbestandteile, wie aus folgender Tabelle hervorgeht.

| $C_2H_2{<}^{CH_2}_{O}$ | $C_6H_4{<}^{C_2H_2}_{NH}$ | $C_6H_4{<}^{C_6H_4}_{O}$ |
|---|---|---|
| Furfuran | Indol | Diphenylenoxyd |




Neben Cumaron findet sich in dem von Phenolen und Basen befreiten Teeröle *Benzonitril*. Die Färbungen bei Behandlung des Schwerbenzols mit $H_2SO_4$ sind durch das Cumaron bedingt.

Cumaron wird aus den zwischen 168—175° sd. Anteilen des leichten Teeröles, welches durch folgeweises Ausziehen mit Säuren und Ätzalkalien von Basen und Phenolen befreit ist, durch Br als Dibromid niedergeschlagen und dieses aus Chlf. umkrystallisiert, $C_8H_6Br_2O$, Prismen, F. 88—89°. Die Verb. spaltet leicht, glatt mit alkoholischem KHO ein Molekül HBr ab und geht in Monobromcumaron, $C_8H_5BrO$, über, Prismen, F. 39°, K. 219—220°, nl. in W. und verd. Alkali, ll. in Ä., Chlf., A., Bzl. etc. Na-Amalgam reduziert zu Cumaron K. 170—171°. Diese Angaben über K. und F. differieren etwas von FITTIG's Angaben, der über wenig Material verfügte. *Cumarindichlorid*, gelbliches Öl, K. 245—248° unter geringer Zersetzung; *Monochlorcumaron*, $C_8H_5ClO$, Prismen aus A., F. 74—75°, K. 215—217°. Cumaron ist außerordentlich beständig, und starke Mineralsäuren wandeln in eine polymere Verb., in *Pseudocumaron* um, welches Harzcharakter hat, daneben scheint ein zweites Polymeres zu entstehen. (B. **23**. 78—83. 28/1. [13/1.] Erkner.) WAGNER.

**W. Flimm**, *Synthese von Indigo aus Monobromacetanilid*. Ätzende Alkalien wirken auf Monobromacetanilid, $CH_2Br.CO.NH.C_6H_5$, in wss. Lsg. unter Bildung von Anilin neben etwas Isocyanphenyl, in alkohol. Lsg. nach ABENIUS (**88**. 922) unter Bildung von Diphenyldiketopiperazin, $C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2-CO\\CO-CH_2\end{matrix}>NC_6H_5$. Vf. hat nun durch Einwirkung von $NaOC_2H_5$ in alkohol. Lsg. bei Zimmertemperatur Äthoxylacetanilid, $C_2H_5O.CH_2.CO.NHC_6H_5$ erhalten, sowie durch Schmelzen mit KHO eine Masse, deren Lsg. bald blau wird u. Indigo ausscheidet. Gleichzeitig entsteht Anilin und Isocyanphenyl. Die Bildung des Indigos wurde durch die charakteristischen Rkk. und Beobachtung des Absorptionsspektrums sicher gestellt. Die Ausbeute beträgt 4% vom Anilid,

schnelles Erhitzen, bis eine gleichmäfsige rotbraune Schmelze entsteht, ist notwendig. Als Zwischenprodukte nimmt Vf. Indoxyl, $C_6H_4<^{NH}_{COH}>CH$, oder Pseudoindoxyl, $C_6H_4<^{NH}_{CO}>CH_2$, an, konnte dasselbe aber nicht isolieren.

Als Vf. versuchte, analoge Farbstoffe aus anderen bromacetylierten Aminen darzustellen, wurde *Dimethylindigo* aus Monobromacet-p-toluid erhalten, Verss. bei den Monobromacetnaphtaliden und den Derivaten des o-Toluids und Diphenylamin blieben erfolglos.

Dibromacetanilid, $CHBr_2.CO.NH.C_6H_5$, liefert, mit KHO geschmolzen oder mit KHO in wss. oder alkohol. Lsg. gekocht, keinen Indigo, sondern viel Phenylcarbylamin. (B. **23**. 57—60. 28/1. [13/1.] Darmstadt.) WAGNER.

**Arnold König**, *Zur Theorie und Geschichte der fünfgliedrigen Kohlenstoffringe*; eine Monographie, enthaltend eine Berechnung des relativen Abstandes von Kohlenstoffatomen bei doppelter und einfacher Bindung, sowie einen Beitrag zur Kenntnis der Hydrindenderivate. Vf. berechnet auf geometrischer Grundlage im Anschlusse an die VAN'T HOFF-WISLICENUS'schen Anschauungen den *Abstand von Kohlenstoffatomen in Fünfringen* und findet, dafs sowohl im Penten wie im Pentol doppelt gebundene Kohlenstoffatome nur rund $^3/_4$ (genau 0,750 158 8 und 0,767 012 0) des Abstandes einfach gebundener Kohlenstoffatome haben. Ähnliche Werte ergeben sich bei Dihydrobenzol und Tetrahydrobenzol, nämlich 0,707 190 und 0,687 920 0. Weiter wird in Teil I die Möglichkeit geometrischer Isomeren im Fünfringe erörtert. In Teil II findet man eine Zusammenstellung der bis Sommer 1889 dargestellten *Körper*, welche einen *fünfgliedrigen Kohlenstoffring* enthalten, dieser Teil giebt eine gute Übersicht namentlich für die in den letzten Jahren so häufig untersuchten Indenderivate. — Teil III enthält Verss. zur Darstellung des $\alpha$-Ketohydrindens aus dem Hydrozimmt-o-carbonsäure und zu näherer Kenntnis dieses Ketons.

Durch Destillation vom Hydrozimmt-o-carbonsäure wurde *$\alpha$-Hydrindenketon*, $C_6H_4<^{CO}_{CH_2}>CH_2$, gewonnen (14 g aus 20 g Säure) und durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt, Nadeln, $K_{789}$. 241—242° unter teilweiser Zers., $D^{42}$. 1,099, $D^{39}$. 1,102, $D^{34}$. 1,106, F. 40—41°, die Bildung erfolgt nach:

$$C_6H_4<^{CH_2.CH_2.COOH}_{COOH} = C_6H_4<^{CH_2}_{CO}>CH_2 + H_2O + CO_2.$$

Der Körper ensteht auch bei trockener Destillation des Ca-Salzes, aber mit geringerer Ausbeute und mit etwas Nebenprod.; *$\alpha$-Hydrindenketoxim*, $C_9H_9ON$, F. 144°, kl. in k. W., wl. in h. W., ll. in A., Ä., Bzl., Eg.; *$\alpha$-Hydrindenketonphenylhydrazin*, $C_{15}H_{14}N_2$, Nadeln, F. 130—131°, ll. in A. und Ä., unl. in W. Verd. $HNO_3$ oxydiert das Keton zu Phtalsäure, Chlor führt in Eisessiglsg. in *Tetrachlor-$\alpha$-hydrindenketon* (ZINCKE, **87**. 1041) und in sehr verd. Eisessiglsg. in *Dichlor-$\alpha$-hydrindenketon*, $C_6H_4<^{CO}_{C_3H_2Cl_2}$, über, Nadeln aus A. oder Eg., F. 74—74,5°. Durch Na-Amalgam wurde nicht der erwartete, A. sondern ein Körper von der ungefähren Zus. des zugehörigen Pinakons erhalten, $C_{18}H_{18}O_2$; Zn-Staub und Eisessig waren ganz ohne Wirkung, HJ und P wirken bei 150—160°, doch war auch hier ein bestimmtes Resultat nicht zu erhalten.

Dargestellt wurde der A. aus dem *$\alpha$-Hydrindenamin*, $C_6H_4<^{CH.NH_2}_{CH_2}>CH_2$, stark CO anziehendes Öl, $K_{747}$. 220,5°, Chlorhydrat, $C_9H_{11}N.HCl$, Prismen, bez. Nadeln aus W., worin sll., F. 208°, ll. in A., swl. in Chlf., unl. in Bzl., Sulfat, $(C_9H_{10}N)_2H_2SO_4$, Blättchen aus W., F. 256—257° u. Zers. Gewonnen wurde das Amin durch Reduktion des Oxims mit Na-Amalgam und durch $NaNO_2$ etc. in den *$\alpha$-Hydrindenalkohol*,

$C_6H_4\langle\begin{matrix}CH.OH\\ >CH_2\\ CH_2\end{matrix}$, Öl von unbestimmtem F. übergeführt. Inden, $C_6H_4\langle\begin{matrix}CH\\ >CH\\ CH_2\end{matrix}$, oder Hydrinden, $C_6H_4\langle\begin{matrix}CH_2\\ >CH_2\\ CH_2\end{matrix}$, war nicht daraus zu gewinnen.

Bei der Darstellung der Hydrozimmt-o-carbonsäure nach WISLICENUS (**88**. 11) aus Natriummalonsäureester u. Phtalylchlorid wurde ein dem Phtaloxydimalonsäureester, $C_6H_4\langle\begin{matrix}C:C(COOC_2H_5)_2\\ >C(COOC_2H_5)_2\\ CO\end{matrix}$, isomeres und gleichen F. besitzendes Prod. erhalten. Dieser F. ändert sich jedoch nicht beim Schmelzen u. Wiedererstarren, auch liegt verschiedene Krystallform und Unlöslichkeit in Alkali vor. Vf. hielt die Formel $C_6H_4\langle\begin{matrix}C:(COOC_2H_5)_2\\ >O\\ C:(COOC_2H_5)_2\end{matrix}$, für möglich. (Leipzig, A. LORENTZ, gr. 8°. 80 pag.) WAGNER.

**G. Schultz**, *Über α-Naphtylamin-ε-disulfosäure.* Vf. bestreitet, gegenüber einer gelegentlichen Äußerung BERNTHSEN's (**90**. I. 272), die Verschiedenheit der Patent-Anmeld. B. 9514 u. E. 2318.

Die ε- u. δ-Disulfosäure entstehen nach Patent 45 776 in nahezu gleicher Menge und sind leicht zu trennen.

Neben α-Naphtylamin-ε-disulfosäure entstehen bei den Arbeiten nach Patent 45 776 noch andere Säuren, besonders eine demnächst zu beschreibende β-Naphtylamindisulfosäure. (B. **23**. 77. 28/1. [17/1.] Berlin. Lab. d. Aktienges. f. Anilinfabrik.) WAGNER.

**G. Krämer** u. **A. Spilker**, *Synthese des Chrysens und verwandter Kohlenwasserstoffe.* Gewisse höhere Fraktionen von Schwerbenzol werden durch Überhitzung zu etwa 2% in Chrysen umgewandelt, das in diesen Fraktionen enthaltene Pseudocumol u. Mesitylen liefert für sich überhitzt kein Chrysen. Auch Cumaron (s. S. 392) wird für sich kaum verändert, wohl aber in Verb. mit Naphtalin:

$$C_6H_4\begin{matrix}-C_2H_2\\ \diagdown\diagup\\ O\end{matrix} + C_{10}H_8 = C_6H_4\begin{matrix}-C_2H_2\\ \diagdown\diagup\\ C_{10}H_6\end{matrix} + H_2O.$$

Analog entsteht aus Cumaron und Benzol Phenanthren,

$$C_6H_4\begin{matrix}-C_2H_2\\ \diagdown\diagup\\ O\end{matrix} + C_6H_6 = C_6H_4\begin{matrix}-C_2H_2\\ \diagdown\diagup\\ C_6H_4\end{matrix} + H_2O,$$

wie ebenfalls experimentell bewiesen wurde.

Ob Cumaron sich mit Olefinen, z. B. mit Äthylen zu Naphtalin kondensiert, bleibt festzustellen, ebenso das Verhalten des Cumarons gegen O- u. N-haltige Körper, z. B. Phenole u. Indole, nicht minder wird das Furfuran selbst in entsprechender Weise zu studieren sein. Die Vff. verzichten aber auf die weitere Bearbeitung. (B. **23**. 84—87. 28/1. [13/1.] Erkner.) WAGNER.

**F. R. Japp** u. **A. E. Turner**, *Verbindungen von Phenanthrachinon mit Metallsalzen.* (JCh. **57**. 4—8. — C. **90**. I. 121.) ARENDT.

**Erich Harnack**, *Über den Schwefelgehalt des aschefreien Albumins.* Das von ihm (**89**. II. 125) beschriebene aschefreie Albumin hat Vf. früher als Cu-Verb. analysiert (**81**. 371), die Schwefelbestimmung war aber von LÖW (PAr. **31**. 393) und BUNGE (Lehrbuch d. physiol. u. pathol. Chemie. Leipzig. **87**. 57) wegen Verwendung unzureichender Substanzmengen angefochten worden. Vf. hat deshalb reines Albumin (viermal je ca. 2 g, einmal 5,3 g) mit Ätzkali (1:3) und Salpeter (7) im Silbertiegel verschmolzen u. den Schwefel als $BaSO_4$ gewogen. Gefunden wurde 1,99, 1,83, 1,91, 2,05, 1,79% Schwefel, also im Mittel 1,91%, genau der Wert, welcher mit 5,3 g Substanz gewonnen wurde. Die Analysen ergaben die Irrtümlichkeit der früheren Analysen

des Vf.'s, u. es berechnen sich jetzt für das Albuminmolekül (Molek.-Gew. 4700—4800) drei Atome Schwefel. In der Cu-Verb. kommen auf 1 Atom Cu 3 Atome S.

Da die Analyse jetzt mit den Angaben von LIEBERKÜHN u. LÖW stimmende Zahlen giebt, wird es noch weniger wahrscheinlich, daſs des Vf.'s Albumin nur ein Umwandlungsprod. ist.

Als empirische Albuminformel scheint dem Vf. $C_{210}H_{350}N_{52}O_{66}S_3$ wahrscheinlich, ohne daſs er dies näher begründet. Auch macht er darauf aufmerksam, daſs sich die Zahlen der Kohlenstoffatome, welche im Eieralbumin, Globulin u. Hämoglobin auf 1 Atom Schwefel kommen, nämlich 70, 146, 356, sich nahe wie 1, 2, 5 verhalten. (B. **23**. 40—43. 28/1. [9/1.] Halle.) WAGNER.

**H. Trimble u. H. Schröter**, *Das Wintergrünöl und Birkenöl.* Beide Öle wurden einer vergleichenden Prüfung unterworfen. Zwei Proben von Gaultheriaöl sd. bei 216°, Birkenöl (Ol. Betulae) bei 217°; $D^{15}$. der ersteren war 1,1838 u. 1,1845, des letzteren 1,1840. Nach Verseifung der ätherischen Öle durch Kalilsg. bei 82° u. Ausschütteln mit PAe. betrugen die KW-stoffe, welche sich darin lösten — von CAHOURS Gaultherilen genannt — beim Wintergrünöl 0,3%, beim Birkenöl 0,447%. Im Geruche waren beide Öle ähnlich u. erstarrten beim Abkühlen. F. der KW-stoffe des ersteren 15°, des letzteren 18°, K. beider 200°; Elementaranalyse u. DD. führten zu der Zus. $C_{15}H_{24}$. Neben Salicylsäure enthielten beide Öle noch Benzoësäure. Der vom Gaultherilen, sowie den beiden Säuren befreite Ölrückstand gab bei der Destillation einen zwischen 67—73° C. sd. A. Ein künstliches Wintergrünöl (D. 1,1833, K. 217°) enthielt kein Gaultherilen, lieſs nach dem Verseifen den charakterischen Geruch der natürlichen Öle nicht mehr erkennen, sondern lieferte einen phenolartigen Geruch. Die abgeschiedenen Säuren waren ebenfalls Salicylsäure u. Benzoësäure. (AmPh.; Ar. 1889. 1005; PRu. **28**. 789—90. 10/12. 89.) PROSKAUER.

## Physiologische Chemie.

**W. Preyer**, *Zur Physiologie des Protoplasmas.* Die Abhandlung enthält allgemeine Betrachtungen über das Wesen und die Funktionen des Protoplasmas. (Naturw. Wochensch. **5**. 1—3. 5/1.) SACHSSE.

**L. van Itallie**, *Vorkommen von Jod in Fucus vesiculosus und Chondrus crispus.* Die frischen Pflanzen wurden (um anhängende Salze abzuwaschen) mit destilliertem W. behandelt und erst bei geringer Wärme, schlieſslich über Kalk getrocknet. Nach der Methode von FLÜCKIGER (**87**. 1000) untersucht, erhielt Vf. mit Chondrus crispus bei 10 g, mit Fucus vesiculosus bei 3 g eine geringe Jodrk. Quantitativ lieſsen sich in letzterer Pflanze 0,0113% Jod, bezogen auf die wasserfreie Substanz nachweisen. Brom konnte nicht aufgefunden werden. In Chondrus crispus konnte das Jod wegen seiner allzu geringen Menge nicht quantitativ bestimmt werden, ebensowenig gelang es, Br nachzuweisen. (Ar. **227**. 1132—34. Dez. 89.) SACHSSE.

**F. G. Kohl**, *Die Kalksalze und die Kieselsäure in der Pflanze.* Vf. unterscheidet vom physiologischen Gesichtspunkte aus vier Arten des oxalsauren Kalkes, wobei er sich teilweise an SCHIMPER (**88**. 448) anlehnt: 1. Primäres Kalkoxalat; dasselbe entsteht schon während der Ausbildung der Pflanzenorgane, unabhängig von Licht, Chlorophyll und Transpiration. 2. Sekundäres Kalkoxalat, es entsteht nur im Lichte in der chlorophyllhaltigen Zelle, jedoch unabhängig von der Assimilation, und verdankt seine Entstehung hauptsächlich den aus dem Boden zugeführten Kalksalzen. Unterbleibt diese Zufuhr, so unterbleibt auch die Bildung des Oxalats, ja es kann unter diesen Umständen schon vorhandenes Oxalat aufgelöst werden. Derartiges Kalksalz kann daher wie die Assimilate wandern. 3. Tertiäres Kalkoxalat sammelt sich in der Nähe gröſserer Cellulosemassen, d. h. dickwandiger Zellen, an. Vf. glaubt,

dafs der Kalk bei der Wanderung der Kohlehydrate eine grofse Rolle spielt, u. zwar dafs die Stärke in Form einer organischen Ca-Verb. wandert, Kalkdextrose oder Kalkglykose oder etwas Ähnliches. Es müfste dann überall, wo Zuckerarten zur Cellulose- und Stärkebildung verwandt werden, auch Kalk disponibel und an solchen Orten abgeschieden werden, was vielfach der Fall ist. 4. Quartäres Kalkoxalat ist nach dem Vf. das vor der herbstlichen Entlaubung in den Blättern entstehende Oxalat. Es entsteht durch den Austausch zwischen oxalsauren Kali- u. Kalksalzen.

Weiter beschäftigt sich Vf. mit dem kohlensauren Kalke, und zwar in erster Linie mit seinem Vorkommen aufserhalb und innerhalb der Zellwand und seinem Auftreten im Zellinhalte selbst. Die in einigen Pflanzenfamilien auftretenden Cystolithen (exzentr. Wandverdickungen, welche mit Kalkcarbonat inkrustiert sind) sind nach dem Vf. als Kalkspeicher zu betrachten. Bei reichlicher Kalkzufuhr wird der Kalk in den Cystolithen niedergeschlagen, um nötigenfalls wieder in den Stoffwechsel einbezogen zu werden und mit Kohlehydraten verbunden wieder an andere Orte zu wandern. Die Cystolithen von Ficus elastica entwickeln sich nur im Lichte, während sich die der Akanthaceen auch ohne Licht in ganz jungen, sich eben ausbildenden Organen entwickeln. Das Calciumcarbonat hat verschiedene Aufgaben. Wenn es auf die Membran aufgelagert wird, wirkt es transpirationshemmend, wenn es in der Membran gespeichert wird, so wirkt es festigend und schützend gegen Angriffe der Tiere. Dasselbe gilt auch vom Kalkoxalat.

Vf. bespricht endlich das Auftreten der Kieselsäure im allgemeinen, die Kieselsäureabscheidung auf der Pflanze, resp. aufserhalb der Pflanzenzelle, die Verkieselung der Membran und im Zellinnern, endlich die Funktionen der Kieselsäure in der Pflanze. Aus diesen Kapiteln hebt unsere Quelle folgendes hervor: Die Meinungen, ob verkieselte Zellhäute noch wachsen können, gingen bisher auseinander. Da Vf. auch in ganz jungen Häuten Kieselsäure nachweisen konnte, nimmt er Wachstum verkieselter Membranen an. In den unter dem Namen Stigmata bekannten Kieselzellen der Orchideen und Palmen sieht Vf. Ventileinrichtungen ähnlich den Hoftüpfeln, dazu bestimmt, eine temporäre Wasserspeicherung im umliegenden Parenchym zu ermöglichen. Die Verkieselung der Membran ist durchaus nicht immer eine gleichmäfsige, sondern oft eine streng lokalisierte, eine Thatsache, die sich am besten durch die Einwanderung von Plasma nach bestimmten, der Verkieselung anheimfallenden Stellen erklärt. Ebenso wie die Verkalkung der Membran transpirationshemmend, festigend u. schützend gegen die Angriffe der Tiere wirkt, so auch die Verkieselung. (Ein Beitrag zur Kenntnis der Mineralstoffe im lebenden Pflanzenkörper, gr. 8°. 1—314. Marburg. 1889; CPh. 1889. 480—82. 21/12. 89.) Sachsse.

**M. Büsgen**, *Verhalten des Gerbstoffs in den Pflanzen.* Als Resultat aller Beobachtungen des Vf.'s über das Verschwinden des Gerbstoffs im Leben der Pflanze ergiebt sich, dafs ein solches thatsächlich erfolgt, und zwar sowohl aus den Zellen, welche einem baldigen Absterben entgegengehen, als aus solchen, welche eine längere Lebensdauer besitzen. Zu ersteren gehören die jungen Korkzellen, die Zellen des Marks, ein Teil des Rindenparenchyms, die Gefäfsinitialen und viele sklerotisierende Zellen, zu letzteren die Zellen der Wurzelspitzen von Triticum und anderen Pflanzen, und manches Rindenparenchym und Collenchym. Sekundärer und primärer Gerbstoff (vgl. **89**. I. 435) verhalten sich in bezug auf die Möglichkeit eines Verschwindens nicht durchweg verschieden. Auch bezüglich der Entstehungsweise braucht zwischen dem sekundären und primären Gerbstoff kein Unterschied vorhanden zu sein. Die vom Vf. nachgewiesene Thatsache, dafs Gerbstoff aus Traubenzucker entstehen kann, setzt uns in den Stand, auch in dieser Beziehung beide zu vereinigen. Im allgemeinen entsteht der Gerbstoff eben da, wo ausreichende Materialien zu seiner Bildung vorhanden sind, sei es in Blättern, wo am Lichte Baustoffe neu gebildet werden, sei es an Orten von Neubildungen, wo anderwärts gebildete Baustoffe zu-

sammenströmen. In diesem und vielleicht in diesem einzigen Punkte verhält er sich wie die Stärke, welche sich an denselben Stellen findet, wie er, und ebenfalls stets dieselbe ist, mag sie in Blättern, am Lichte oder an Vegetationspunkten ausgeschieden werden.

Anderwärts gemachte Erfahrungen berechtigen zu der Annahme, daſs die Stärke wieder als Baustoff in den Stoffwechsel eintritt, für den Gerbstoff aber liegen derartige Erfahrungen bis jetzt noch nicht vor. Man weiſs, daſs er Traubenzucker abspalten kann und von Schimmelpilzen als Nährmaterial benutzt wird, bei grünen Pflanzen ist er noch nirgends als Baustoff beobachtet worden. Die Angaben von KRAUS (**89**. I. 435) und die Verss. des Vf.'s berechtigen eher zu der Annahme, daſs der Gerbstoff die Rolle eines Baustoffs nicht spielt. Er wird bei Neubildungsvorgängen auch im Dunklen nicht verbraucht, und Wurzelhaare und Wurzelspitzen wachsen normal weiter, wenn man ihnen Gerbstoff durch Fixierung desselben mit Methylenblau entzieht. Andererseits kann auch nicht als bewiesen angesehen werden, daſs der Gerbstoff nur Exkret im Sinne von KRAUS sei. STAHL hat gezeigt, daſs er häufig die Rolle eines Schutzmittels gegen Tierfraſs spielt, u. einer solchen Funktion würde es nicht widersprechen, wenn er von einem Orte, wo er in dieser Eigenschaft überflüssig geworden ist, weggeführt würde, um anderwärts wieder aufzutreten. Einstweilen wird man sich dahin bescheiden müssen, daſs für unter den Kollektivnamen Gerbstoff fallende Körper eine wichtige biologische Funktion (Schutzmittel gegen Tierfraſs) nachgewiesen ist, vermutlich vorhandene physiologische Leistungen solcher Körper aber noch ganz in Dunkel gehüllt sind. (ZJen. **24**. 11—60.) SACHSSE.

**Th. Bokorny**, *Wirkung des Formaldehyds auf die Pflanzen*. Die in der vorliegenden Mitteilung des Vf.'s angeführten Thatsachen sind bereits in der längeren Arbeit des Vf.'s (LVSt. **36**. 229—32) gröſstenteils enthalten, über welche wir ein Referat früher (**89**. II. 292) brachten. Da in demselben der spezielle Gegenstand der vorliegenden Arbeit nur kurz erwähnt ist, so tragen wir noch folgendes nach. Kräftig vegetierende Pflanzen von Trianea bogotensis, in die Lsg. von Formaldehyd gebracht, zeigten sich nach 24 Stunden abgestorben, die sonst stark turgescenten, zerbrechlichen Blätter waren schlaff geworden und verfärbt, und besonders die Wurzelhaarzellen wiesen Gerinnungserscheinungen des Plasmas auf. Ein abgeschnittener Zweig von Myriophyllum zeigte schon nach 12 Stunden Aufenthalt in der Lsg. völliges Absterben. Starke Wasserkulturen von Phaseolus multiflorus u. Vicia faba gingen auf Zusatz von 1‰ Formaldehyd nach 2 Tagen zu Grunde. Topfpflanzen von Lobelia, Ageratum, Gnaphalium kränkelten in kurzer Zeit, als sie von 5 zu 5 Stunden mit der Lsg. begossen wurden, und waren nach 2 Tagen schlaff. Adiantum cap. Ven., sowie Galanthus niv. starben bei gleicher Behandlung nach 6 Tagen ab. Ebenso erwiesen sich Algen und Pilze als sehr empfindlich dagegen. Hieraus läſst sich entnehmen, daſs der Formaldehyd ein allgemeines Pflanzengift der intensivsten Art ist, da Lsgg. 1 : 1000 die Pflanze töten, während noch bei 1 : 10000 giftige Wirkungen zu beobachten sind. (Pharm. Rd.; ApZ. **4**. 1373. 21/12. 89.) SACHSSE.

**F. Röhmann** u. **J. Mühsam**, *Über den Gehalt des Arterien- und Venenblutes in Trockensubstanz und Fett*. FLÜGGE hat gezeigt, daſs die Fehler unserer Untersuchungsmethoden zu groſs sind, um mit ihrer Hilfe Veränderungen, welche das Blut beim Durchströmen von Organen erfährt, nachweisen zu können. Trotzdem hat BORNSTEIN, bestimmt durch gewisse mikroskopische Beobachtungen, bei denen angeblich der Übertritt von Fett in die Darmkapillaren verfolgt werden konnte, es unternommen, das arterielle und venöse Blut der Unterextremitäten zu vergleichen. Er schlieſst aus seinen Beobachtungen, daſs das arterielle Blut auch hier reicher an Fett sei als das venöse, daſs also nicht nur in der Darmwand, sondern auch in den anderen Organen dem eintretenden Blute eine nachweisbare Menge Fett entzogen wird. Kurz nach der Veröffentlichung der Arbeit BORNSTEIN's haben COHNSTEIN u.

Zuntz den Satz begründet, daſs Behinderung des Venenstromes sehr leicht erhebliche Änderungen in der Zus. des Blutes herbeiführt, und dieser Satz findet seine Anwendung auch auf die Verss. von Bornstein, weil bei denselben die Blutentnahme mit Stauung verbunden war. Vff. wollen nun gleichfalls untersuchen, ob sich der Fettgehalt des Blutes beim Strömen durch die Hinterextremität nachweisbar ändert, wobei es nach dem Gesagten sich in erster Linie darum handelt, die zur Analyse erforderlichen Mengen Blutes der Arterie u. Vene ohne wesentliche Stauung zu entziehen. Die Verss. ergaben nun, daſs sich kein Unterschied im Trockenrückstand des Arterien- u. Venenblutes nachweisen läſst, wenn die Blutentnahme ohne Unterbrechung der Zirkulation erfolgt, und man kann hierin eine Bestätigung der Ansicht von Flügge sehen, denn prinzipiell müssen wir annehmen, daſs das Blut bei seinem Durchtritt durch die Gewebe feste Substanz an dieselben abgiebt.

Während also bei ungestörter Zirkulation kein Unterschied im Trockenrückstand von Arterie u. Vene vorhanden ist, wird bei Stauung im Venensysteme der Trockenrückstand in der Vene gröſser als in der Arterie. Bei der Gewinnung des Blutes zum Zwecke der Analyse ist aber noch ein Punkt zu berücksichtigen. Zu den bisherigen Verss. entnahmen die Vff. nur kleine Blutproben, für die später anzustellenden Fettbestimmungen bedurften sie aber erheblich gröſserer Blutmengen. Nun ist es eine längst bekannte Thatsache, daſs sich das Blut unter dem Einflusse gröſserer Aderlässe in seiner Zus. ändert. Es war deswegen von Wert, zu wissen, wie groſs die Abnahme des Trockenrückstandes ist, ob sie, wenn das Blut der Arterie u. Vene gleichzeitig in gröſseren Mengen entzogen wird, in beiden in derselben Weise erfolgt. Aus den Verss. ergiebt sich nun, daſs schon nach einer Blutentziehung von etwa 50 ccm bei Hunden von 8—10 kg fast stets eine Abnahme der Trockensubstanz deutlich wahrnehmbar ist. Dieselbe ist in Berücksichtigung der Menge des Gesamttrockenrückstandes nur gering u. erfolgt in Arterie u. Vene in dem gleichen Sinne. Sie ist also, wenn es sich nur um einen Vergleich des Arterien- u. Venenblutes in Bezug auf ein und dieselbe Substanz handelt, ohne Bedeutung. Ein Unterschied im Fettgehalte der Arteria carotis und Vena femoralis lieſs sich indes bei ungestörter Zirkulation nicht nachweisen, und das Resultat der Verss. ist somit zunächst nur ein negatives. Man wird hierin nur eine Bestätigung der Ansicht von Flügge finden wollen, daſs es aussichtslos ist, durch einen Vergleich des Arterien- u. Venenblutes Aufschluſs über die Funktion eines Organes zu erhalten. Wäre dieselbe aber in ihrer ganz allgemeinen Fassung richtig, so müſsten Angaben, wie die von Chauveau und Kauffmann, welche eine Abnahme von Zucker im Blute unter dem Einflusse der Thätigkeit fanden, einer Nachprüfung unterzogen werden. Im anderen Falle würden die von den Vff. mitgeteilten Verss. die Basis für weitere Unterss. über die Beziehungen zwischen Funktion der Organe, speziell der Muskeln, u. Fettgehalt des Blutes geben können. (PAr. **46**. 383—97. 29/12. 89.) Sachsse.

**H. Gorodecki**, *Einfluſs des in den Körper eingeführten Hämoglobins auf Sekretion und Zusammensetzung der Galle.* Vf. hat Hämoglobinlsgg. subkutan und in die Peritonäalhöhle eingeführt und dabei an der aus einer Fistel ausfliefsenden Galle eine 60% betragende und nicht weniger als 20 Stunden dauernde Vermehrung der Gallenfarbstoffausscheidung beobachtet. Er zieht daraus den Schluſs, daſs wenigstens ein Teil des Hämoglobins sich in Gallenfarbstoff umwandelt, u. diese Umwandelung verlegt er in die Leber. Was die Gallensäureproduktion betrifft, so behauptet er, daſs dieselbe weder von der Menge der sezernierten Galle, noch von der Menge des darin enthaltenen Farbstoffes abhängig ist. (Inaug.-Diss. Dorpat. 1889; CPh. 1889. 339. 12/10. 89.) Sachsse.

**P. Albertoni**, *Tierisches Gummi im Harn.* Vf. fand in einem, seinem Aussehen nach einer Gummilsg. ähnlichen Harne, die in neuerer Zeit von Landwehr als tierisches Gummi bezeichnete Substanz. Vf. hält dafür, daſs letztere sich unter

der Wirkung eines Mikroorganismus bildet, welcher mit dem Gliserobacterium von MALERBA u. SANNA-SALARIS höchstwahrscheinlich identisch ist. (Reale Accademia di Bologna. [4.] 9.; CPh. 1889. 340. 12/10. 89.) SACHSSE.

**Mac Munn**, *Ursprung des Urohämatoporphyrins und des normalen und pathologischen Urobilins in dem Organismus.* Das von DRECHSEL in unserer Quelle erstattete Referat über die Arbeit des Vf.'s teilt zunächst eine Tabelle mit, welche die wichtigsten Messungen der Absorptionsstreifen, welche in den verschiedenen Lagg. durch Zusatz gewisser Reagenzien erzeugt werden, enthält, und somit die gemeinsamen Eigenschaften, wie auch die Unterschiede der verschiedenen Farbstoffe deutlich zum Ausdrucke bringt. Aus dieser Tabelle geht unmittelbar hervor: 1. die Identität des normalen Urobilins mit dem Prod. der Einw. von $H_2O_2$ auf saures Hämatin; 2. die grofse Ähnlichkeit zwischen pathologischem Urobilin u. Stercobilin; 3. die Wahrscheinlichkeit, dafs diese wenigstens zum Teil von Hämatin stammen; 4. der strenge Unterschied zwischen Hydrobilirubin u. einem der erwähnten; 5. der Unterschied zwischen ihm und der urobilinähnlichen Substanz der Galle u. zugleich die Ähnlichkeiten zwischen diesen; 6. die Identität des in allen Lagg. durch Chlorzink und Ammoniak oder durch Natronlauge erzeugten, nahe dem Violett gelegenen Streifens; 7. die stärkere Ähnlichkeit des Stercobilins mit dem Urohämatoporphyrin als mit dem pathologischen Urobilin; 8. die Thatsache, dafs einige Streifen in den Lagg. von pathologischem Urobilin u. Stercobilin vermifst werden, wenn man diese mit ähnlichen Lagg. von Urohämatoporphyrin vergleicht, läfst vermuten, dafs die ersteren beiden weiter fortgeschrittene Umwandlungsprodd. des Hämatins sind, als letzteres; 9. die Punkte, in denen sich normales und pathologisches Urobilin ähnlich sind. Die Thatsache, dafs das Stercobilin mit dem Urohämatoporphyrin in Beziehung steht, und doch sicher teilweise vom Bilirubin herstammt, läfst sich wahrscheinlich so deuten, dafs es zum Teil auch aus dem Hämoglobin der Nahrung unter Einw. der Verdauungsfermente entsteht. Letzteres wird in Hämatoporphyrin u. schliefslich in Stercobilin verwandelt und das Bilirubin der Galle mit ihm. Hämatoporphyrin, vielleicht Hämatin und das umgewandelte Bilirubin werden wieder aufgenommen u. der Leber zugeführt, wodurch sich die Anwesenheit der bilirubinähnlichen Substanz in der Galle erklärt. Die alte Ansicht, dafs Hydrobilirubin im Darme durch Reduktion aus Bilirubin entsteht u. nach der Resorption als Urobilin im Harne erscheint, kann nicht länger aufrecht erhalten werden, da weder normales, noch pathologisches Urobilin mit dem Farbstoffe identisch ist. Bilirubin und Biliverdin werden wahrscheinlich in der Leber hauptsächlich aus abgenutztem Hämoglobin gebildet u. dann im Dünndarme durch die Verdauungs- u. Fäulnisfermente weiter verändert, zuletzt in Substanzen, ähnlich der urobilinartigen Substanz der Galle. Hämoglobin oder Histohämatin vom Fleisch oder ihre Derivate werden in derselben Weise verarbeitet und mit den veränderten Gallenfarbstoffen durch die V. Porta in die Leber geführt, woselbst sie unbekannten Prozessen anheimfallen. Ein Teil dieser Pigmente aber wird im Darmkanal weiterhin in Stercobilin übergeführt, welches unter unbekannten Bedingungen resorbiert u. als pathologisches Urobilin im Harne ausgeschieden wird. (Journ. of Physiol. 10. 71—121. CPh. 1890. 515—17. 4/1.) SACHSSE.

**W. Maxwell**, *Über die Löslichkeit der Bestandteile von Samen in Lösungen von Ptyalin, Pepsin und Trypsin.* 50—100 g der Samen (Leguminosen) wurden mit einer Lsg. von Diastase (an Stelle von Ptyalin) behandelt, bis sie keine Rk. auf Stärke mehr gaben. Der Rückstand wurde gewaschen, getrocknet u. gewogen. Ein aliquoter Teil davon, etwa 2 g, wurde mit einer Pepsinlsg. behandelt, filtriert, der Rückstand wurde gewaschen, gewogen und der darin enthaltene Stickstoff nach KJELDAHL bestimmt. Ein anderer Teil des Diastaserückstandes wurde erst mit Pepsinlsg., dann mit Trypsinlsg. behandelt u. sonst wie bei Behandlung mit Pepsin allein damit verfahren. Es ergaben sich folgende Zahlen für

| | Löslich in Lsgg. von | | | vom Gesamt-N. l. in | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Diastase | Pepsin | Trypsin | Pepsin | Trypsin |
| Pisum sativum . . | 58,87% | 24,87% | 5,99% | 96,57% | 1,20% |
| Faba vulgaris . . . | 57,39 | 24,77 | 3,65 | 94,67 | 1,76 |
| Vicia sativa . . . | 56,23 | 28,96 | 2,04 | 94,22 | 0,73. |

Wurden Bohnen direkt mit Pepsinlsg. ohne vorherige Behandlung mit Diastase verdaut, so lösten sich nur 32%, wovon 25,23% aus Eiweifskörpern bestanden. Es bleibt dabei also nicht nur die Stärke ungelöst, sondern dieselbe übt auch einen schützenden Einfluſs auf die anderen unl. Kohlehydrate (Paragalaktin etc.) aus. Verdauungsversuche an Tieren bestätigten mit geringen Abweichungen nach oben und nach unten die in den Versuchen mit künstlicher Verdauung gewonnenen Ergebnisse. (AmCh. **11**. 354—57; Harvard College.) BODLÄNDER.

**S. Martin** und **D. Williams**, *Einfluſs der Galle auf die Verdauung der Stärke.* Stärkekleister wurde einerseits mit Pankreassaft gemischt, andererseits dieser Mischung noch Galle beigefügt und beide Verdauungsflüssigkeiten auf 30—40° erwärmt. Die blaue Färbung durch Jod verschwindet schneller in den Gefäſsen, in welchen eine genügende Menge Galle zugefügt ist. Quantitative Bestimmungen des gebildeten Zuckers ergaben ebenfalls, daſs in einer gegebenen Zeit die Menge des entstandenen Zuckers gröſser in der Mischung mit Galle ist. Um zu bestimmen, ob die Galle die Umsetzung der Stärke nur in Dextrin oder auch in Dextrose befördert, haben Vff. die nach zwei Minuten gelöste Stärke von zwei Verdauungsgemischen, von denen das eine Galle enthielt, das andere nicht, durch Dialyse getrennt u. in der durch Dialyse gewonnenen Fl. die Dextrose durch FEHLING'sche Lsg. u. das Dextrin durch Wägung des alkoh. Nd. bestimmt. Die Resultate sind, daſs das Verhältnis von Dextrin zu Dextrose in beiden Fällen dasselbe war, nur die absolute Menge war durch Galle vermehrt im Verhältnis von 5 : 4. (Proc. of the Royal Soc. **45**. 277. 358; CPh. 1889. 340. 12/10. 89.) SACHSSE.

**Theodor Rosenheim**, *Über den Einfluſs des Eiweiſses auf die Verdauung der stickstofffreien Nährstoffe.* Auf Grund der Verss. VOIT's hielt man zur Erhaltung des Körperbestandes die Zufuhr von groſsen Mengen Eiweifs für erforderlich. Man beanspruchte für den mittelstarken Arbeiter von 70 kg Körpergewicht bei Ruhe und leichter Arbeit eine Nahrung, die 118 g Eiweifs, 328 g Kohlenstoff enthält. Die Ansicht VOIT's ist indessen nicht unangefochten geblieben, einschlägige Verss. zeigten, daſs seine Auffassung, wonach die Hungerausscheidung den minimalsten Eiweifsumsatz darstellte, nicht zu Recht bestand, und es wurde beim Menschen, namentlich durch HIRSCHFELD (**88**. 452. 1551) und durch KUMAGAWA (**89**. I. 546) festgestellt, daſs wir mit einer Kost, deren Eiweifsgehalt geringer als der Verbrauch beim Hunger ist, nicht nur ins Stickstoffgleichgewicht kommen, sondern sogar damit bereits Eiweifsansatz erzielen können, und daſs die Voraussetzung hierfür nur ist, daſs der Bedarf an Nährstoffen (gewöhnlich 33—35 Kalorien pro Körperkilogramm entsprechend) durch genügende Aufnahme von Fett oder Kohlehydraten gedeckt wird. Die Art der Zus. der Nahrungsstoffe scheint bis auf eine geringe unter allen Umständen notwendige Eiweifsmenge ziemlich gleichgiltig zu sein. Diese in der Ökonomie des Organismus bedeutsame Menge N-haltigen Materials ist erheblich geringer, als sie von VOIT angegeben wurde, wie die Verss. von HIRSCHFELD und KUMAGAWA zu beweisen scheinen. Vollwichtig können indes, nach Ansicht des Vf.'s, diese Ergebnisse nicht in die Wagschale fallen, da die Zeit, während deren HIRSCHFELD u. KUMAGAWA ihren Stoffwechsel kontrollierten, zu kurz ist, und es unbewiesen bleibt, ob nicht bei längerer Dauer des Vers. das Wohlbefinden beeinträchtigende Störungen eingetreten wären. Auch vereinzelte experimentelle Erfahrungen legen uns Vorsicht nahe. So zeigte sich z. B., als POTTHAST eine gleichgroſse N-freie Nahrungsmenge mit verschiedenartigen Eiweifskörpern bei Hunden verfütterte, daſs, je länger Fleischmehl im

Verlaufe von zwei Monaten gegeben wurde, um so weniger davon dem Organismus zu Gute kam. Es wäre deshalb etwas voreilig, wenn man, auf die Unterss. von HIRSCHFELD und KUMAGAWA Bezug nehmend, zu dem Schlufs käme, dafs das Eiweifs, ohne Gefahr für das Individuum, in der regelmäfsigen Kost auf das von jenen gebrauchte kleine Quantum herabgedrückt werden könne, und dafs die VOIT'schen Ziffern unberechtigt hohe Werte einer Luxuskonsumption darstellen. Die Auffassung vom Nutzen eiweifsreicherer Nahrung ist bisher noch nicht sicher begründet worden. Die Beantwortung dieser Frage fällt zusammen mit der Erledigung des Problems von den Funktionen des Eiweifs überhaupt. Ein Teil der hier zu lösenden Aufgabe ist enthalten in der Aufklärung der Rolle, die das Eiweifs für die Verdauung spielt, worüber wir nichts Sicheres anzugeben wissen. In diesem Rahmen einen Beitrag zur Lehre von den Funktionen des Eiweifs zu geben, ist nun Zweck der folgenden Unters. Welchen Einfluís hat die Beigabe geringerer oder gröfserer Mengen von Eiweifs auf die Ausnutzung der N-freien Substanzen in der Nahrung, lautet die Aufgabe, welche den Vf. beschäftigt hat.

Die Verss. wurden an Hunden angestellt. Bei der ersten Versuchsreihe sollte geprüft werden, wie sich die Ausnutzung der Kohlehydrate ohne besonderen Eiweifszusatz gestalten werde. Es wurde Reis, mit kleinen Mengen Fett verkocht, verfüttert, in sieben Versuchstagen 890 g Reis u. 295 g Fett. Nicht zur Resorption gelangten nach den Versuchsergebnissen 32% N und 4,9% Fett, dagegen wurde die Stärke, trotz des Mangels an Proteïnsubstanzen, völlig ausgenutzt. Bei dem zweiten Vers. wurde der Nahrung noch Fleischmehl zugesetzt, wobei nur 10,7% N und 1,76% Fett im Darme nicht verwertet wurden. Es findet also ein Einfluís der starken Eiweifsgabe zu Gunsten der Ausnutzung der Kohlehydrate nicht statt. Dagegen wird das Fett bei starker Eiweifszufuhr wesentlich besser ausgenutzt. Den Einfluís der letzteren auf die Ausnutzung des Fettes sollten nun die folgenden Verss. noch näher begründen, bei welchen nur Fett als Beifutter zur Eiweifskost angewandt wurde. Es wurden zunächst in sechs Tagen 900 g Fett u. 300 g geschabtes Pferdefleisch verfüttert. Nicht absorbiert wurden 17,2% N u. 9% Fett. Bei dem zweiten Vers. wurde die Eiweifsmenge vermehrt und in sechs Tagen verfüttert: 870 g Fett und 2280 g Schabefleisch. Es waren etwa 5% N und 3,1% Fett nicht resorbiert. Hiermit ergiebt sich sehr bestimmt, dafs die Fettausnutzung bei eiweifsreicher Kost sich erheblich günstiger gestaltet als bei eiweifsarmer. Auch die Eiweifsverwertung ist prozentisch besser, wenn die Nahrung proteïnreich ist. Je länger der Versuch dauert, um so geringer scheint die Ausnutzung des Fettes bei eiweifsarmer Kost zu werden.

Wenn es sich bestätigen sollte, dafs bei längerer Fortdauer der eiweifsarmen Ernährung die Ausnutzung der Fette eine progressiv ungünstigere wird, und auch, wozu die Verss. von POTTHAST den Anhalt geben, die Ausnutzung des Eiweifses selbst eine schlechtere wird, dann wäre in der That direkt bewiesen, dafs eine so starke Herabsetzung des Eiweifsgehaltes der Nahrung, wie sie HIRSCHFELD und KUMAGAWA vorübergehend ohne ersichtlichen Schaden sich zumuten konnten, auf die Dauer wegen der Schädigung der Verdauungsarbeit nicht möglich ist. (PAr. 46. 422—32. 21/12. 89. Berlin. Thierphysiol. Laborat. der k. landw. Hochschule. SACHSSE.

**M. Wasbutzki**, *Einfluís von Magengärungen auf die Fäulnisvorgänge im Darmkanal.* Vf. bestimmte an zwölf Kranken, welche sämtlich reichliche Bakterien im Mageninhalte wahrnehmen liefsen, im Harne sowohl die gesamte, als die geparte Schwefelsäure, deren normales Verhältnis 10,5 : 1 beträgt. Vf. fand bald Zunahme, bald Abnahme der an aromatische Spaltungsprodd. gebundenen Schwefelsäure. Es scheint somit nicht auf die Thatsache einer Gärung im Mageninhalte an sich, sondern auf die Art derselben anzukommen, ob dieselbe eine Darmfäulnis hervorruft oder nicht. Von eindeutigem Einflusse schien aber der Gehalt des Mageninhaltes an

freier Salzsäure zu sein, indem bei Hypersecretio acida oder wenigstens starker Salzsäurerk. trotz der starken Gärung normale oder verminderte Darmfäulnis erschlossen werden konnte. In zwei Fällen mit fehlender Rk. auf freie HCl, aber mit reichlichem Vorkommen organischer Säuren, trat ebenfalls Verminderung der Darmfäulnis auf. Vf. giebt seine Resultate wegen der geringen Anzahl von Fällen mit Vorbehalt. (APth. **26**. 133; CPh. 1889. 493. 21/12. 89.) SACHSSE.

**Immanuel Munk**, *Eiweifsumsatz beim hungernden Menschen.* Neuerdings hat KLEMPERER behauptet, dafs es sich bei einem vom Vf. in Gemeinschaft mit anderen Forschern an CETTI angestellten Hungerversuche nicht um Werte handle, welche für die eigentliche Inanition zutreffen, weil CETTI an der Tuberkulose leide, und diese nach KLEMPERER mit Eiweifszerfall einhergehen soll. Als Mittel für den N-Umsatz war bei jenem Vers. an CETTI pro Hungertag 11,3 N gefunden worden. Vf. teilt nun vorläufig mit, dafs bei einem zweiten sechstägigen Hungerversuche an einem gesunden Manne ebenfalls 11,3 N im Mittel für den Hungertag gefunden worden sei, wohl zufällig genau so viel, wie bei CETTI. Man mufs daher diese Werte für junge, fettarme, hungernde, aber reichlich W. trinkende Individuen als der Inanition an sich zukommende gelten lassen. Aufser dem geringen Fettbestand am Körper und der reichlichen Zufuhr von W., welche die hohe N-Ausscheidung erklären, mufs noch als ein Moment, das die Hungerversuche von allen Fällen einer bis zur Inanition reduzierten Ernährung aufs schärfste unterscheidet, hervorgehoben werden, dafs in den Hungerversuchen bei bis dahin gut ernährten jungen Menschen die Nahrungszufuhr gewissermafsen akut abgeschnitten wird. (Cm. 1889. 833—36. 16/11. 89.) SACHSSE.

**G. Klemperer**, *Über den Eiweifsumsatz beim hungernden Menschen.* Vf. entgegnet MUNK (s. o.), dafs seine Ausführungen nicht geeignet scheinen, die hohe N-Ausscheidung CETTI's am zehnten Hungertage aus ihrer vollkommenen Isoliertheit zu befreien. Bis in einem anderen Falle am zehnten Hungertage gleich hohe Werte erhoben werden, bleibt für den Vf. der Verdacht bestehen, dafs es sich bei CETTI um einen pathologischen Zustand des Stoffwechsels handelt, obwohl die Ansicht, dafs CETTI an Tuberkulose litt, vorläufig nicht beweisbar ist. (Cm. 1889. 898—900. 14/12. 89.) SACHSSE.

**Immanuel Munk**, *Nochmals über den Eiweifsumsatz beim Hunger.* Auf die Ausführungen von KLEMPERER (s. o.) erwidert Vf., dafs die lückenhafte Beobachtung von KLEMPERER, gegenüber den umfassenden Hungerreihen von MUNK und LUCIANI, unmöglich in die Wagschale fallen können. Vf. kann sich daher auch nicht veranlafst sehen, das Thatsächliche seiner früheren Ausführungen irgendwie zu modifizieren. (Cm. 1889. 929—31. 21/12. 89.) SACHSSE.

**M. Perles**, *Über Solanin und Solanidin.* Nach Aufführung der chemischen Eigenschaften wendet sich Vf. zu den Wirkungserscheinungen, die das Solanin, mit lebendem Protoplasma in Berührung tretend, hervorruft. Verss. mit Mikrococcus prodigiosus, Flimmerepithel, Amöben, kleinen Insekten u. s. w. zeigten, dafs das Solanin alles lebende Protoplasma schädigt, und in Verdünnung von 0,1—0,5 % das Absterben desselben herbeiführt. Frisch aufgefangenes Blut gerinnt auf Solaninzusatz erst spät, geringe Mengen von Solanin wirken entgegengesetzt. Solaninblut stand wochenlang, ohne zu faulen. Die roten Blutkörperchen werden zum Teil aufgelöst, zum Teil nur ausgelaugt, die weifsen Blutkörperchen werden zwar in ihrer Form nicht verändert, aber ihr Kern wird deutlicher und ihr Inhalt grobkörnig. Verss. an Fröschen ergaben zentrale, vom Gehirn zum Rückenmark absteigende Lähmung, die nachher von Herzlähmung gefolgt ist. Ein in Solaninlösung getauchtes Froschherz hört bald auf zu schlagen. Die mikroskopische Unters. des Herzmuskels ergiebt den Beweis für die unmittelbare Beeinträchtigung desselben durch das Solanin. Die Querstreifung fehlt gröfstenteils, die einzelnen Primitivbündel erscheinen morsch,

zerfallen und unelastisch. Bei Warmblütern genügt die direkte Einfuhr einer 1 bis 2 %igen Solaninlösung, um fast momentan den Tod herbeizuführen. Das solaninfreie Solanidin erwies sich gleichfalls als ein Protoplasmagift. (Gekrönte Preisschrift. Leipzig. 1889. 82 S.; Cm. 1889. 919—21. 14/12.) SACHSSE.

**W. Overend,** *Einfluſs des Curare und Veratrins auf die quergestreifte Muskulatur.* Bei allen elektrischen Reizen und bei geringer Anfangsspannung zeigte sich die absolute Kraft des Muskels unter der Curarewirkung vermindert. Die Dehnbarkeit des stark curarisierten Muskels ist erhöht. Nach vorheriger Tetanisierung des normalen wie des curarisierten Muskels wurde im allgemeinen der Höcker in der Kurve der einzelnen Zuckungen ausgesprochener. Zur Erklärung hierfür beruft sich Vf. auf das Vorhandensein flinker und langsamer Muskelfasern in den Muskeln. Durch Tetanisation sollen die langsamen Fasern verhältnismäſsig weniger ermüdet werden. Die absolute Kraft der veratrinisierten Muskeln ist vermehrt. Veratrin soll die Leistungsfähigkeit der langsamen Fasern erhöhen und ihr Latenzstadium verkleinern. Die Kurven des veratrinisierten Muskels sollen auffallende Ähnlichkeiten bieten mit denen des Muskels, welcher die ZIEGLER'sche Kontraktur zeigt. Weiter soll die idiomuskulare Kontraktion auf einer persistierenden Erregbarkeit der langsamen Fasern beruhen. (Arch. f. exper. Pathol. u. Pharm. **26**. 1; CPh. 1889. 477. 21/12.] SACHSSE.

**G. Colasanti** und **Moscatelli,** *Verbrennung des Brenzcatechins im Tierkörper.* Das Brenzcatechin wurde durch subkutane Injektion Meerschweinchen, Kaninchen, Hunden und Katzen eingeführt. Vff. überzeugten sich, daſs 0,1 mg Brenzcatechin in 1 ccm W. gelöst, mit einigen Tropfen einer mit 10 Tln. W. verd. Lsg. des offizinellen Eisenchlorids schon deutliche Grünfärbung zeigt, 0,01 mg eine schwache, aber erkennbare Färbung bedingt. Kaninchen, bei Milchfütterung gehalten, zeigten in der Regel nach 0,1—0,2 g in subkutaner Injektion keinen Übertritt des Brenzcatechins in den Harn, Meerschweinchen noch bei 0,05 g nicht, Hunde bei 0,2 g, Kätzchen bei 0,05 g. Die Hunde waren bei ausschlieſslicher Fleischfütterung gehalten worden, da dann nach BAUMANN Brenzcatechin bei Fütterung per os nicht in den Harn übergeht. Vergiftungserscheinungen traten eher auf, als die Substanz im Harne nachweisbar wurde. Es wird von Meerschweinchen bis zu 0,15, von Kaninchen bis zu 0,01, von Hunden bis zu 0,3, von Katzen bis zu 0,1 vertragen. Es geht, ähnlich wie dies SALKOWSKI für das Taurin nachgewiesen, subkutan eingespritzt, zum Teil unverändert in den Harn über, während es, zur Nahrung gefügt, unter den genannten Umständen nahezu völlig zerstört wird. (MOLESCHOTT's Unters. zur Naturlehre **14**. 2. 168; CPh. 1889. 477. 21/12.) SACHSSE.

**N. Gréhant,** *Physiologische Untersuchungen über Cyanwasserstoff.* Ergänzend zu **90**. I. 184 sei hier noch folgendes erwähnt. 2,2 ccm einer 0,25 %igen Blausäurelösung in die Jugularvene eines 6 kg schweren Hundes injiziert, genügten, um das Tier nach wenigen Minuten zu töten. Wenn man die Blutmenge des Tieres zu ein Dreizehntel des Körpergewichts, also 500 g veranschlagt, so beträgt hier die tötliche Blutsäuremenge (5,5 mg) $^1/_{90000}$ des Gewichts des Blutes. Bei vergifteten Fröschen stand die Atmung auch zuerst, der Herzschlag viel später still. (C. R. Soc. de Biologie 1889. 573; CPh. 1889. 477. 21/12.) SACHSSE.

**G. Bufalini** u. **Lusini,** *Physiologische Wirkung des Asparagins.* Das Asparagin wirkt nicht diuretisch, wie die Spargel, u. erteilt auch nicht dem Harn den eigenartigen Geruch; diese Eigenschaften sind vielmehr einem besonderen Stoffe in den Spargeln zuzuschreiben. Bei einigen Kranken, welche einige Tage lang 4 g Asparagin zu sich genommen hatten, war weder die Harnmenge, noch der organische Stickstoff darin vermehrt. Andererseits ist das Asparagin auſser Stande, bei höheren Tieren die Proteïnernährung zu ersetzen u. den Verbrauch an Eiweiſs zu vermindern. Die Epidermis-, Muskel-, Leber- u. Lungenbestandteile wandeln es in Ammonium-

succinat um, während der Speichel, Magensaft, Pepsin, Galle, Bierhefe ohne Einw. auf Asparagin sind. (BCF. **10**. 149; JPCh. [5.] **21**. 33—34. 1/1.) PROSKAUER.

**W. Presch**, *Über das Verhalten des Schwefels im Organismus und den Nachweis der unterschwefligen Säure im Menschenharn.* Die letzte ausführliche Arbeit, die sich mit dem Verhalten des Schwefels beschäftigt, ist die von REGENSBURGER, wonach nach Einnahme von Schwefel nicht allein die Schwefelsäure im Harn steigt, sondern auch der Schwefel noch in einer anderen Form ausgeschieden wird. Welche Form dieser Schwefel habe, sollte zunächst untersucht werden. Da die Vermutung nahe lag, daſs dieser S in Form von unterschwefliger Säure ausgeschieden werde, so hat sich Vf. zunächst mit dem Vorkommen und dem Nachweis der unterschwefligen Säure im Harn, und zwar im Menschenharne beschäftigt. SALKOWSKI hat hierzu empfohlen, den Harn mit HCl zu destillieren. Bei Gegenwart von unterschwefliger Säure tritt in dem obersten Teile des Kühlrohres ein sehr charakteristischer Beschlag von Schwefel auf. Dabei ist im Destillate schweflige Säure stets dadurch nachweisbar, daſs dasselbe mit naszierendem Wasserstoff $H_2S$ liefert. Hierbei sind Spuren von $H_2S$, die sich aus anderer Quelle aus dem Destillate entwickeln können, störend, und man muſs daher, wie SALKOWSKI angegeben, Kontrollversuche machen, indem man einmal eine Probe des Destillates ohne weiteres erwärmt, eine andere Probe aber mit Zink und Salzsäure. Das Auftreten von freiem $H_2S$ im Destillate beim Erwärmen einer Lg. von unterschwefliger Säure mit HCl ist nach mehreren Richtungen auffallend. Da gleichzeitig $SO_2$ vorhanden ist, so kann es sich natürlich nur um sehr kleine $H_2S$-Mengen handeln.

Der $H_2S$ spielt auch bei der Bildung des Schwefelbeschlages eine Rolle. Dafür spricht, daſs man genau denselben S-Beleg im Anfangsteile des Kühlrohres erhält, wenn man geringe Mengen von Schwefelmetallen mit Säuren destilliert. Die SALKOWSKI'sche Methode übertrifft alle früher angewandten Methoden an Feinheit, die Grenze des sicheren Nachweises ist für sie bei $^1/_{5000}$ unterschwefligsaures Natron im Harne gegeben. Der Nachweis noch kleinerer Mengen im Harne gelingt dagegen mit Sicherheit, wenn man das Bleisalz der Säure bearbeitet, indem man den Harn mit Bleiessig fällt, absitzen läſst, filtriert und den ganzen Filterrückstand mit HCl destilliert. Zur Kontrolle dieser Methode kann man das Verhalten der unterschwefligen Säure gegen Silber benutzen. Das unterschwefligsaure Silber zerfällt beim Erhitzen in Schwefelsilber und schwefelsaures Silber, welches letztere unter den vorhandenen Umständen in Lsg. geht. Entfernt man also aus dem Harne die präformierte Schwefelsäure und erzeugt durch Silber im $SO_3$- u. BaO-freien Filtrate einen Nd., so geht bei Ggw. von unterschwefliger Säure beim Erwärmen abermals etwas Schwefelsäure in Lösung.

Nach diesen Methoden hat Vf. nun zunächst im normalen Menschenharne nach unterschwefliger Säure gesucht, indes ohne Erfolg. Diese Säure scheint nicht vorhanden zu sein, wenigstens nicht in einer Menge von 0,1 g auf 1 l. Ganz besonders muſs man es mit SALKOWSKI für ausgeschlossen erklären, daſs solche Mengen unterschwefliger Säure vorkommen, wie HEFFTER sie angegeben hat. Nach diesem Resultate ging Vf. weiter zur Erforschung des Verhaltens des Schwefels im Organismus. Aus der Litteratur geht hervor, daſs S im menschlichen Organismus zum Teil resorbiert und dann als Schwefelsäure ausgeschieden wird. Letztere kann indes auch aus anderen Quellen stammen, denn es wäre denkbar, daſs die Einnahme von Schwefel, wie dies von anderen Substanzen mehrfach beobachtet, einfach einen stärkeren Eiweiſszerfall und somit eine beträchtliche Steigerung der Schwefelsäure hervorriefe. Es war daher notwendig, die Harnstoff-, bez. N-Ausscheidung festzustellen. Vf. nahm den Vers. an sich selbst vor, wobei täglich 0,5—3,0 Flores sulfuris genossen wurden. Die Unters. auf unterschweflige Säure fiel auch hier negativ aus. Von dem resorbierten Schwefel wurden 73,5 % als Schwefelsäure ausgeschieden, der Rest wird als

organischer Schwefel (S in organischer Verb.) ausgeschieden. Es ist damit der sichere Nachweis geführt, daſs ca. $^1/_4$ des in elementarer Form genommenen Schwefels im menschlichen Organismus in organische Form übergeht. In welche spezielle Form, das entzieht sich unserer Kenntnis. Die Thatsache, daſs S in elementarer Form eingeführt, zum Teil als organische Verb. erscheint, ist vom allgemeinen biologischen Standpunkte aus bemerkenswert. Sie ist ein weiteres Beispiel dafür, daſs der Organismus unter Umständen anorganisches, in elementarer Form eingeführtes Material direkt zur Synthese verwendet. Zeitlich fällt das Maximum die Schwefelsäureausscheidung im Harne nicht zusammen mit dem Maximum der Ausfuhr des neutralen Schwefels, sondern folgt diesem nach. Der Organismus scheint zunächst die Hauptmenge des resorbierten S relativ schnell zu oxydieren, während die Überführung des Restes in organische S-Verbindungen längere Zeit in Anspruch nimmt. (VAr. 119. 148—67. 1/8. 89. Berlin. Chem. Lab. d. pathol. Inst.) SACHSSE.

**E. Salkowski**, *Über die Wirkung einiger Narcotica auf den Eiweiſszerfall.* Durch die vor einiger Zeit (89. I. 613) an einem Hunde im Stickstoffgleichgewicht vom Vf. gemachte Beobachtung, daſs geringe Dosen von Chlf. in wss. Lsg. in den Magen gebracht den Zerfall des Körpereiweiſs ansehnlich steigern, ohne daſs eine Wirkung auf das Groſsgehirn zu bemerken ist, war es wahrscheinlich geworden, daſs auch die von STRASSMANN beobachtete Steigerung der N-Ausscheidung im Harne bei prolongierter Chlf.-Narkose nicht von der Narkose an sich abhängt, sondern eine spez. Wirkung des Chlf. darstellt. Dieser Schluſs muſste an Beweiskraft gewinnen, wenn es sich zeigte, daſs andere narkotische Mittel ohne Einfluſs sind auf den Zerfall von Körpereiweiſs. Auf Veranlassung des Vf.'s hat sich TANIGUTI mit der Frage beschäftigt. Es ergab sich in der ersten Versuchsreihe, daſs Chloroformierung die N-Ausscheidung merklich steigert (in Übereinstimmung mit den früheren Resultaten), während Ätherisierung keinen sicher nachweisbaren Effekt hatte. In der zweiten Versuchsreihe kam neben Chlf. auch Paraldehyd und Chloral zur Anwendung. Auch die letzteren waren nicht ohne Einfluſs, die N-Ausscheidung steigt um einige Gramm pro Tag. Selbstverständlich wird durch den Ausfall der Verss. die Anschauung, daſs das Chlf. eine spezifisch giftige Wirkung auf das Protoplasma ausübt, nicht widerlegt, man kann nur nicht behaupten, daſs bei der Chloroformnarkose die Narkose an sich gleichgiltig ist. Zunächst wird zu entscheiden sein, ob es gelingt, bei fortdauerndem Gebrauche von Paraldehyd und Chloralhydrat durch Erhöhung der Nahrungszufuhr den Verlust auszugleichen, oder ob die Herbeiführung des N-Gleichgewichtes unter dem Einflusse dieser Mittel überhaupt nicht möglich ist. (Cm. 1889. 945—47. 28/12. 89.) SACHSSE.

## Medizinische Chemie.

**Clasen**, *Natriumsulfhydrat als Enthaarungsmittel.* Man kann das Natriumsulfhydrat zur Depilierung verwerten, wenn man 1 Tl. des Salzes mit 8 Tln. W., frisch bereitet, anwendet. Die Wirk. ist schon nach 8—10 Stunden wesentlich abgeschwächt oder unter Umständen vorbei. In der Hand des Arztes selbst ist nichts gegen den Gebrauch des Natriumsulfhydrates einzuwenden, aber dem Laien, welcher nicht weiſs, daſs diese Verb. zu den schlimmsten u. groſse Narben hinterlassenden Ätzungen führen kann, darf man das Präparat wohl kaum zum eigenen Gebrauche überlassen. Seit alter Zeit sind im Orient zur gewohnheitsmäſsigen Depilation bei Frauen die Sulfide u. Sulfhydrate der alkalischen Erden, besonders das Calciumsulfhydrat, in Form von Pasten gebraucht worden. Zweckmäſsiger als dieses ist das *Bariumsulfid*, welches sich lange, geruchlos u. als ein zum Gebrauche stets fertiges Pulver aufbewahren läſst, sicher u. milde in seiner Wirk. ist und sich leicht in der Weise

herstellen läfst, dafs man Schwerspat u. Kohle mit Leinöl in eine Paste verwandelt und glüht. Der zu Pulver zerstofsene Glührückstand wird nach der Formel verschrieben: Bar. sulf. 50%, Amyl., Zinc. oxydat. aa. 25%. Zum Gebrauche rührt man das Depilatorium mit der erforderlichen Menge W. zu einer weichen Paste an, die man strohhalmdick mittels eines biegsamen Spatels auf der zu enthaarenden Stelle ausbreitet u. 10 Minuten wirken läfst. Aufser der Depilationswirk. hat aber das Mittel augenscheinlich noch eine spez. S-Wirk., welche sich wahrscheinlich sehr nutzbar in der Dermatotherapie wird verwerten lassen. (MDr. **9**. 541—42. Dez. 89. Hamburg.) PROSKAUER.

**Ludwig Oelkers**, *Über das Vorkommen von Quecksilber in den Bandwürmern eines mit Quecksilber behandelten Syphilitikers*. Der Kranke hatte eine Schmierkur durchgemacht, bei welcher im ganzen 176 g Unguentum hydrargyri cinereum Pharm. Germ., entsprechend etwa 59 g Quecksilber verrieben worden war. Demselben abgegangene Bandwurmglieder waren durch eine eigentümlich graue Färbung, gegenüber der sonst weifsen Farbe dieser Darmparasiten auffällig, und in der That liefs sich in ihnen Hg nachweisen. Wahrscheinlich tritt dasselbe nicht als Metall auf, ob als Oxyd oder Sulfid, blieb unentschieden. (B. **22**. 3316. 13/1. Göttingen, chem. Lab. d. med. Klinik.) SACHSSE.

**P. Carles**, *Ist das gelbe Blutlaugensalz giftig?* Das gelbe Blutlaugensalz, welches oft zum Löten der Metalle verwendet wird, hat man häufig beschuldigt, Gesundheitsstörungen veranlafst zu haben. Wahrscheinlich liegt aber in solchen Fällen eine Verwechselung vor, da von verschiedenen Autoritäten die Ungiftigkeit des Ferrocyankaliums dargethan worden ist. (JPCh. [5.] **20**. 486—89. 1/12. 89.) PROSKAUER.

**E. Merck**, *Das Exalgin, ein neues Anti-Neuralgicum*. Das Exalgin, nach seinen schmerzstillenden Eigenschaften so genannt, ist das *Methylacetanilid*, $[C_6H_5N(CH_3).(CH_3CO)]$, welches 1874 von A. W. HOFFMANN zuerst dargestellt wurde. Es bildet schöne, weifse, geruch- und geschmacklose Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 101° C. liegt; es ist wl. in k. W., löst sich jedoch leicht in A. und in W., das mit A. versetzt ist.

KAHN und HEPP haben das Methylacetanilid bereits 1887 (**87**. 101) auf seinen antipyretischen Wert untersucht, gelangten aber zu keinen befriedigenden Resultaten. Später zeigten DUJARDIN-BEAUMETZ und BARDET (**89**. I. 615), sowie GAUDINEAU (Thèse de Paris 1889), dafs die hauptsächlichsten physiologischen und therapeutischen Wirkungen des Exalgins in der Beeinflussung des sensiblen und motorischen Nervensystemes bestehen, während die Wirkungen auf Atmung, Zirkulation und Thermogenese erst in zweiter Linie in Betracht kommen. Bei ihren klinischen Verss. haben die oben genannten Forscher konstatieren können, dafs das Exalgin ein aufserordentlich kräftiges Analgeticum ist, welches bei Neuralgien das Phenacetin u. in manchen Fällen das Antipyrin und das Antifebrin an Wirksamkeit übertrifft. Die schmerzstillenden Wirkungen des Exalgins zeigen sich nach DUJARDIN-BEAUMETZ u. BARDET besonders bei den eigentlichen Neuralgien (a frigore und kongestiver Form) im ausgeprägten Mafse. Bei Ischias, Muskelrheumatismus und artikulären Störungen wirkt das Exalgin weniger günstig. Es bewirkt hier allerdings eine Verminderung der Schmerzen, da jedoch die Ursache des Leidens bestehen bleibt, so erscheint naturgemäfs der Schmerz wieder, sobald die sedative Wirkung des Medikaments aufhört.

Bei gesunden Menschen erzeugt das Exalgin, in der Dosis von 20—40, ja selbst bis zu 80 cg binnen 24 Stunden gegeben, keinerlei wahrnehmbare Störungen, bei einer Dosis von 80 cg ist indessen öfter ein Gefühl von Schwindel oder Trunkenheit zu bemerken. Cyanose konnte bei Exalginmedikation niemals beobachtet werden. (Unterschied von Strychnin, s. **89**. II. 816.) (Mitt. des Vf.'s.)

**G. Bardet**, *Wirkung verschiedener Digitaline*. Die Verss. wurden mit amorphem Digitalin u. mit krystallisiertem Digitalin, welches in Deutschland Digitoxin genannt

wird, endlich mit Digitaleïn, in Deutschland Digitalin, ausgeführt. Das krystallisierte und amorphe Digitalin, dargestellt nach der Vorschrift des französischen Kodex, sind in Chlf. l. und haben gleiche Wirkung. Das deutsche Digitoxin ist in Chlf. unl., u. seine Wirk. ist zwei- bis dreimal geringer, als die des Digitalins des Kodex. Das französische Digitaleïn und das deutsche Digitalin, beide in W. l. und in Chlf. unl., sind keine bestimmten Prodd. Sie haben gleiche Wirksamkeit, aber dieselbe ist 20- bis 35mal geringer, als die des Digitalins des Kodex. Es ist möglich, dafs die Wirk. auf das Herz nicht genau dieselbe ist, wie die des Digitalins des Kodex. (Cr. **109**. 755—56. [9/12.* 89.].) SACHSSE.

**R. Böhm**, *Über das Echugin*. Das aus der im deutsch-südwestafrikanischen Schutzgebiete einheimischen Apocynee Adenium Boehmerianum von den Eingeborenen dargestellte Pfeilgift bildet eine braunschwarze, bröcklige zähe M., geruchlos und intensiv bitter. Vf. erhielt aus demselben ein krystallisiertes Glykosid, das *Echuginum*, neben einem harzähnlichen Körper, dem *Echugon*. Das Echugin stellt farblose, seidenglänzende, rhombische Tafeln dar, und zwar schätzt Vf. den Gehalt an dieser Substanz im Rohmateriale auf etwa 10%. In W. und A. ist Echugin ll., in A. unl. Das Echugin ist ein Herzgift, das zu 0,05 mg schon nach 15 Minuten beim Frosch Störungen der Herzbewegungen von 0,1 mg ab in 30 Minuten systolischen Herzstillstand hervorruft neben allgemeiner Paralyse der Tiere, ohne merkliche Wirkung auf die Reizbarkeit des peripherischen Nervenmuskelapparates. Kaninchen erliegen schon nach 1,3 mg, Hunde schon nach 0,6 mg pro Körpergewicht. Bei Kaninchen zeigte sich zunächst zunehmende Dyspnoe u. allgemeine Schwäche, verbunden mit heftigen allgemeinen Krampfanfällen. Bei Hunden trat aufserdem einige Zeit nach der Vergiftung Salivation und Erbrechen ein. Eine erhebliche Steigerung des Blutdrucks wurde fast durchgehend vermifst. Kurz nach der Injektion des Giftes liefs sich in der Regel deutliche Pulsverlangsamung konstatieren. Der Eintritt der Giftwirkung erfolgt immer erst nach einiger Zeit, etwa $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde, direkte Injektion in eine Vene war hierbei von nicht wesentlichem Einflusse. (APth. **26**; Cm. 1889. 892. 7/12. 89.) SACHSSE.

**D. Takahashi** und **Y. Inoko**, *Über das Fugugift*. Wie Vff. schon mitgeteilt (**89**. II. 606), zeichnen sich die reifen Ovarien der Fischart Tetrodon durch starke Giftigkeit aus. Vff. haben sich nun bemüht, das Gift darzustellen, und teilen einige Rkk. mit. Das Gift ist in W. l., in A. wl., in Ä., Chlf., PAe. und Amylalkohol unl. Es wird durch stundenlanges Kochen nicht zerstört und diffundiert durch tierische Membranen. Durch Bleizucker, Bleiessig, Jodquecksilberjodkalium, Quecksilberchlorid, Phosphorwolframsäure, Platinchlorid etc. ist es nicht fällbar. Hiernach ist das Fugugift weder ein ungeformtes Ferment, noch eine organische Base. (Cm. 1889. 881. 7/12. 89.) SACHSSE.

**Binz**, *Perubalsam*. Der Perubalsam ist in neuester Zeit mit Erfolg gegen tuberkulöse Prozesse angewandt worden. Vf. schlägt vor, die Bestandteile des Perubalsams, den Zimmtsäurebenzyläther, Benzoësäurebenzyläther u. freie Zimmtsäure in dem im Perubalsam vorkommenden Verhältnisse miteinander vermischt anzuwenden. Eine solche Mischung müsse der Wirk. der Drogue selbst gleichstehen. (Ckl. 1889. Nr. 15; RFa. **3**. 89. Dez. 89.) PROSKAUER.

**Poppi**, *Physiologische und therapeutische Wirkung des Urals*. Als Ural wird hier das von BISCHOF hergestellte sog. Chloralurethan bezeichnet. Der F. des Körpers liegt bei 106°; das Präparat ist unzers. flüchtig und wirkte weniger hypnotisch auf Hunde ein, als das Chloral, dagegen energischer als das Urethan. In einer Dose von 1 g pro 50 kg Körpergew. wirkt es toxisch. Günstiger fielen die an (an sich selbst und anderen) Menschen angestellten Verss. aus. Dosen von 1,5 bis 3,5 g bewirkten einen 7 stündigen Schlaf ohne Nachwirkungen. Gröfsere Mengen linderten Brustbeklemmungen, Asthma, den Husten von Phthisikern. Vf. zieht das Chloral-

urethan (in alkoh. Lsg.) dem Urethan vor, dessen Wirkungen unbeständige sind, sowie auch dem Chloral, welches zwar sehr energisch und beständig wirkt, für gewisse Krankheiten aber gefährlich anzuwenden ist. (BCF. **10**. 207; JPCh. [5.] **21**. 34—35. 1/1.) PROSKAUER.

**Dujardin-Beaumetz**, *Diuretische Wirkung der Zuckerarten.* Vf. bezieht sich auf die 1880 veröffentlichten Arbeiten von MOUTARD-MARTIN u. CHARLES PUCHET über die Diuretica, denen zufolge W., wenn es in die Venen eingespritzt wird, die Diurese zu vermindern scheint. Lsgg. verschiedener Zuckerarten (Laktose u. Glykose) haben dagegen die Harnabsonderung vermehrt, u. war der ausgeschiedene Harn zuckerhaltig. Vf. glaubt daher, daſs sich Zuckerarten auch therapeutisch werden verwenden lassen. (Soc. d. Therap. [27/11.* 89.] JPCh. [5.] **21**. 43. 1/1.) PROSKAUER.

**von Sehlen**, *Ergebnisse der bakteriologischen Untersuchung bei der Chrysarobinbehandlung der Trichophytie (Herpes tonsurans).* Das Chrysarobin erwies sich bei den Verss., welche Vf. damit anstellte, als ein vorzüglich geeignetes Mittel zur Heilung der Trichophytie. Da aber die Chrysarobinbehandlung aus äuſseren Gründen, wegen einer ungewöhnlich groſsen Empfindlichkeit eines der Patienten gegen das Mittel, schon nach 8 Tagen ausgesetzt und eine einfache Schwefelbehandlung fortgeführt werden muſste, erholten sich nach weiteren 14 Tagen die Pilze u. wuchsen wieder auf Agargelatine. Das Chrysarobin wirkt nur bei unmittelbarem Kontakt mit den Pilzen und scheint eine spez. Giftwirk. diesen gegenüber zu entfalten. (MDr. **9**. 547—53. 62. Vers. D. Naturf. u. Ärzte. Heidelberg. Hamburg. UNNA's dermat. Lab.) PROSKAUER.

**C. Thiem** und **P. Fischer**, *Verhalten des Chloroforms im Organismus.* Durch einen Fall, in welchem ein Mann erst am vierten Tage nach der Chloroformierung starb, studierten die Vff. das Verhalten des Chlf. im Organismus und fanden, daſs die Ausscheidung dieser Verb. oder seiner Zersetzungsprodd. durch den Harn langsamer vor sich geht, als man bisher annahm. Der Harn chloroformierter Menschen besitzt, wie dies schon durch andere Forscher dargethan worden war, eine reduzierende Wirk. der FEHLING'schen Lösung gegenüber. Die Reduktion trat frühestens sechs, spätestens 36 Stunden nach Beendigung der Narkose in dem ausgeschiedenen Harn ein u. konnte nach drei bis sechs, in einem Falle erst am zwölften Tage beobachtet werden. Ebenso trat in zwei Fällen, 36 Stunden nach der Narkose, in dem entleerten Harne die Isonitrilrk. ein. Der Eintritt letzterer Rk. macht es unzweifelhaft, daſs Chlf. unverändert in den Urin übergeht. Die Sektion der Versuchstiere u. auch eines bei der Chlf.-Narkose verstorbenen Menschen zeigte starke fettige Degeneration der Leber u. des Herzens. Mehrfaches Chloroformieren hintereinander ist streng zu vermeiden; mit einer zweiten Narkose soll man so lange warten, bis der Harn FEHLING'sche Lsg. nicht mehr reduziert. (DMZ. 1889. Nr. 26; PZtg. **35**. 28. 11/1.) PROSKAUER.

**M. Stadthagen** und **L. Brieger**, *Über Cystinurie nebst Bemerkungen über einen Fall von Morbus maculosus Werlhofii.* Aus dem Harn von zwei an Cystinurie leidenden Personen konnten die Vff. in Bestätigung von BAUMANN's Angaben, Pentamethylendiamin (Cadaverin) darstellen, u. zwar geschah die Isolierung nach der von BRIEGER bei Fäulnisgemischen angewendeten Methode. Zuckerfreier Harn eines an Morbus maculosus leidenden Kranken mit Benzoylchlorid und Natronlauge behandelt, lieferte tetrabenzoylierten Traubenzucker. Diese Verb. reduzierte FEHLING'sche Lsg. nicht, es handelte sich hier also um ein Kohlehydrat, dessen Natur einstweilen dahingestellt bleiben muſs. (Bkl. 1889. Nr. 16; Cm. **28**. 29. 11/1.) PROSKAUER.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

**Georg Kassner**, *Wasseruntersuchungen.* Ein Wasser, welches aus einer humusreichen Gegend stammte, enthielt Huminsubstanzen und war dadurch in dickeren

Schichten schwach gelblich gefärbt. Da nur geringe Spuren von $HNO_3$ und $NH_3$, gar keine salpetrige Säure darin vorhanden waren, wurde das Wasser für nichtgesundheitsschädlich erklärt. In einem anderen Wasser fanden sich Spuren von Kupfer, ziemlich reichliche Mengen von $HNO_3$ (10,8 g $N_2O_5$ in 100 l) keine salpetrige Säure und nur geringe Spuren von $NH_3$. Es stellte sich heraus, dafs das Wasser aus der Nähe von Kupferkiesgruben stammte. Die Ggw. von ziemlich viel $HNO_3$ bei fast völliger Abwesenheit von $NH_3$ und salpetrige Säure erklärt sich aus der durch die Ggw. von Kupfersalzen vermittelten Oxydation der anderen Stickstoffverbb. zu $HNO_3$. Das Wasser wurde wegen des Kupfergehaltes für ungeeignet zum Genufs erklärt. (PZtg. **34**. 767—68. Breslau.) BODLÄNDER.

**W. Reufs**, *Zum Nachweis von Schwefelzinn und Moiréebildung in Weifsblechkonservenbüchsen.* Der Artikel richtet sich gegen die Ausführungen, welche BECKURTS zu seiner Verteidigung (**90**. I. 128) gegen eine frühere Arbeit des Vf. (**89**. II. 980) veröffentlicht hat. Vf. erklärt, dafs er auch nach dieser BECKURTS'schen Erwiderung seine Ausführungen im vollen Umfange aufrecht erhalten müsse, und sucht Widersprüche in den früheren und jetzigen Angaben von BECKURTS nachzuweisen. Sachlich erklärt Vf., dafs man Schwefelzinn durch Abreiben einer Weifsblechfläche mit Mehrfach-Schwefelammonium schon deshalb nicht nachweisen könne, weil die Löslichkeit des Zinns selbst in diesem Mittel so grofs ist, dafs dasselbe zur Entzinnung der Weifsblechabfälle im grofsen mit bestem Erfolge angewandt werden kann. Wie BECKURTS ferner im Stande ist, aus der durch gleichzeitige Einw. von $AsH_3$, $SbH_3$ und $H_2S$ entstandenen Gelbfärbung und der nach dem Anfeuchten erfolgten Dunkelfärbung des Silberpapiers zu ersehen, welches von den drei gleichzeitig färbenden Gasen die Ursache der Färbung ist, vermag Vf. allerdings nicht einzusehen. (ChZ. **13**. 1602. 4/12. 89.) SACHSSE.

**v. Esmarch**, *Über Desinfektionsapparate.* Die chemischen Mittel kommen bei der Desinfektion vor allem dann in Frage, wenn es sich um Sachen handelt, die weiter keinen Wert mehr haben, z. B. Abgänge von Kranken, Eiter, Stuhlgänge, und für Gegenstände, welche bei der heut' allgemein üblichen Desinfektion mit Dampf Schaden erleiden, z. B. geleimte Möbel, Pelz- oder Ledersorten, schliefslich für Wohnräume selbst, ihre Wände, Decken u. Fufsböden. Von den vielen chemischen Desinfektionsmitteln haben sich nur wenige in der Praxis bewährt. Vor allem tritt der hohe Preis und dann die enorme Giftigkeit der verschiedenen Präparate ihrer allgemeinen Anwendbarkeit oft hindernd entgegen. So vermag z. B. das Sublimat schon in einer Verd. von 1 : 5000 die widerstandsfähigsten Keime zu töten, jedoch kann dasselbe nur unter strenger Aufsicht wegen seiner Giftigkeit gebraucht werden. Besser ist man schon mit der Carbolsäure daran, die man in 2-, 3- und 5%iger Lag. verwendet, und zwar zum Desinfizieren von Möbeln u. Geschirren, zum Abwaschen von Wänden und Fufsböden oder Pelz- und Ledersachen. Die rohe Carbolsäure wird durch konz. Schwefelsäure in W. l. gemacht (LAPLACE, **88**. 473). Bringt man beide unter Abkühlung zusammen, so werden die in der rohen Carbolsäure befindlichen Kresole l. gemacht, u. diese besitzen noch höhere Desinfektionskraft als die Phenole (FRÄNKEL, **89**. II. 459). Etwas Ähnliches kann man durch Zusatz von Seifen u. Soda bewirken (Creolin, Kresolin, Sapocarbol). Letztere Handelsprodd. besitzen aber leider keine konstante Zus., u. werden wie die Carbolsäure selbst in 2—5%iger Verd. gebraucht. Zur Desinfektion von Abtrittsgruben, Düngstätten, Kanalfl. etc. eignet sich ein Überschufs von Chlorkalk oder Kalk. Die Luft reinigt man am besten durch rege Ventilation, nicht aber durch Räuchern, da es sich eben nur darum handelt, die schwebenden Infektionskeime zu treffen, die Fufsböden durch Waschen und Scheuern mit einem der genannten Mittel, die Wände und Decke, wenn sie mit Ölfarbe gestrichen sind, durch Abwaschen. Kalkwände tüncht man am besten über, Tapeten reibt man mit frischer Brotkrume ab, unter Vernichtung des gebrauchten Brotes. Die Wäsche,

Kleidungsstücke, Betten u. Teppiche sind als besonders verdächtig anzusehen u. werden im strömenden Wasserdampfe von 100° desinfiziert. Räucherkästen, in denen man die Desinfektion mit $SO_2$ oder einem anderen Gase zu bewirken glaubte, eignen sich wohl zur Abtötung von Ungeziefer, aber nicht der widerstandsfähigen Bakterien.

Den Wasserdampf wendet man sowohl als gespannten als auch gedrosselten (über 100° C.) an. Die mit strömendem Dampf arbeitenden Apparate werden leichter gebaut werden können u. sind nicht konzessionspflichtig. Die mit gespanntem Dampf desinfizierenden Apparate werden mit größerem Rauminhalte konstruiert werden können und können auch andere Formen, als die runde und cylindrische, besitzen, welche letztere für strömenden Dampf die sicherste ist. Zu diesen gehört der Göttinger Apparat, der von Rietschel und Henneberg, Berlin, konstruierte, der Apparat von Thursfield in Wien und Scheffer und Walker in Berlin. Den Übergang zwischen diesen und den mit gespanntem Dampf arbeitenden Apparaten bildet derjenige von Budenberg in Dortmund; zu letzteren gehört der Apparat von Schimmel u. Co. in Chemnitz. Hier werden die Gegenstände vor und nach der Desinfektion zunächst angewärmt, um einmal einer Kondensation des Wasserdampfes auf den Gegenständen möglichst vorzubeugen, dann aber um sie wieder zu trocknen. Der einfach strömende, aber nachträglich noch überhitzte Dampf wirkt, da er nicht „feucht" genug ist, schwächer desinfizierend. Von der Desinfektion mit Dampf sind alle oben genannten Sachen auszuschließen. Die Einsatzkörbe, in die die Gegenstände kommen, müssen sorgfältig mit Zeug umwickelt sein, damit etwa zu desinfizierende Wäsche etc. keine gelben Flecke erhält; gegen das Herabträufeln des Kondensationswassers von der Decke kann man die Gegenstände durch eine Filzdecke sichern. Mustergiltig sind die Vorschriften der Berliner Desinfektionsanstalt. (JB. **86**. 401—4. 21/12. 89.) Prosk.

**R. Pfuhl**, *Über die Desinfektion der Latrinen mit Kalk.* Vf. hat früher (**89**. I. 814) nachgewiesen, daß die Typhus- und Choleraausleerungen schon durch verhältnismäßig geringe Mengen Kalkmilch desinfiziert werden können, und wendet sich nunmehr der Frage zu, ob und in welcher Weise sich diese Ergebnisse für die Desinfektion von Fäkalien in Tonnen und Gruben, sowie von Stechbecken werden verwerten lassen. Die Unterss. führten zu folgenden Schlußfolgerungen: Das Löschen des Kalkes zu pulverförmigem Hydrat hat durch Zusatz von etwa 60 Gewichtsteilen W., zu 100 Teilen gebranntem Kalk zu erfolgen. 1 l des Hydrates kann als $^1/_2$ kg schwer angenommen werden, und genügt im allgemeinen eine Kalkmilch, bei welcher auf 1 l Kalkhydratpulver 4 l W. (1 : 8) kommen. Die Wirksamkeit der Desinfektion kontrolliert man am einfachsten durch Prüfung der Rk. des Latrineninhaltes mit rotem Lackmuspapier. Wird dieses stark gebläut, so ist die Desinfektion ausreichend. Vf. hat für diesen Zweck eine Reaktionsskala in der Weise konstruiert, daß die durch konz. Kalkwasser hervorgebrachte Bläuung als Rk. I, das mit dem gleichen Vol. dest. W. verd. konz. Kalkwasser die Rk. II der Skala hervorruft, Rk. III der durch eine zweifach verd. Lsg. des $Ca(HO)_2$ hervorgerufenen Bläuung entspricht, u. s. f. In den mit Kalkmilch versetzten Fäkalien sind die Infektionskeime des Typhus und der Cholera nach 24—48 Stunden bereits abgetötet gewesen, wenn die Rk. IV erreicht war. Bei Senkgruben empfiehlt es sich, die Desinfektion mit einer solchen Kalkmenge zu beginnen, daß 1 l Kalkhydratpulver 100 l des täglichen Zuwachses des Latrineninhalts entspricht. Bei Tonnen würden 1,5 l auf 100 zu nehmen sein; für Stechbecken ist behufs rascherer Desinfektion ein noch stärkerer Zusatz notwendig. Der tägliche Zuwachs einer Latrine ist, wenn das Pissoir davon getrennt ist, auf 400 ccm pro ein Mann zu rechnen. Es ist das sicherste, die Desinfektion täglich auszuführen. Auf eine Vermischung des Kalkes mit Fäkalien durch Handarbeit ist nicht zu rechnen, es bleibt nichts übrig, als dieselben der Selbstmischung zu überlassen oder noch besser die Mischung durch eine Rührvorrichtung, ähnlich wie beim Thiriart'schen Modell zu bewerkstelligen. (ZH. **7**. 364—78. Berlin.) Prosk.

**Nocht**, *Über die Verwendung von Carbolseifenlösungen zu Desinfektionszwecken.* Vf. bewirkt die vollständige Auflösung der „100%igen“ Carbolsäure dadurch, daſs er sich eine h. wss. Seifenlsg. herstellt und dann die Carbolsäure unter starkem Umrühren hineingieſst. Je nach der Färbung der Carbolsäure ist auch die Lsg. von heller bis braunroter Farbe, sie ist klar und frei von Öltröpfchen. Je konz. die Seifenlsg. ist, desto mehr Carbolsäure wird auch in Lsg. gehalten. 3%ige Seifenlsgg. lösen bei ca. 60° noch bis zu 6% Carbols. klar, 6%ige Seifenlsg. über 12% der letzteren auf. Dabei ist es gleichgültig, ob man Harz-, Schmier- oder gewöhnliche Waschseife nimmt. Beim Abkühlen fangen die klaren Carbolseifenlsgg. an zu opalesziren und werden schlieſslich zu Emulsionen, aus denen aber ebenfalls keine Carbolsäure in Form von groſsen Tropfen abgeschieden wird. 3%ige Seifenlsg. mit 5% Carbolsäure bleibt bis zu einer Temperatur von 40° ziemlich durchsichtig, 6%ige Seifenlsg. von gleichem Carbolgehalt auch noch bei Zimmertemperatur. Stoffe jeder Art in solche Carbolseifenlsgg. hineingebracht, imprägnieren sich ganz gleichmäſsig und lassen sich nach 24stündigem Verweilen in der Lsg. mit Seifenwasser wieder leicht auswaschen, so daſs sie ihre frühere Farbe und Aussehen wieder erhalten. Dabei bleiben sie gänzlich fleckenlos. War die Carbolsäure dunkel gefärbt, so können helle Flanellstoffe einen leicht rötlichen Farbenton annehmen, der durch Waschen schwer zu entfernen ist. Da diese rötliche Färbung ganz gleichmäſsig und daher wenig auffällig ist, bedeutet sie keine wesentliche Beschädigung. Bei der Prüfung der Desinfektionskraft solcher Lsgg. zeigte es sich, daſs der Seifengehalt nicht in Frage kommt, daſs aber die bei der Desinfektion in Frage kommende Temperatur von wesentlichem Einfluſs ist. Milzbrandsporen werden bei 50° C. von 5%iger Carbollsg. in Seife schon nach 6 Stunden getötet (Henle, **89**. II. 102). Sporenfreie Bakterien, wie Typhus, Cholera, Staphylococcus aureus, gehen in kalten Seifenlsgg. mit 1½% Carbolsäuregehalt auch schon nach ½ Stunde zu Grunde. Für die Praxis empfiehlt es sich, 3%ige heiſse Seifenlsgg. herzustellen, welche man dann, je nach der beabsichtigten Stärke der desinfizierenden Einwirkung, bis zu 5% mit der „100%igen“ Carbolsäure versetzen kann. In dieser Lsg. können dann Kleider etc. bei höherer Temperatur, z. B. bei 40—50° eingeweicht gehalten, Ledersachen mit der Lsg. abgewaschen werden, ohne daſs die betr. Gegenstände Schaden erleiden. Mit der ganz rohen Carbolsäure geben Seifenlsgg. keine ganz klaren Lsgg., da immer suspendierte schwärzliche Massen zurückbleiben, die sich auf die Kleider etc. niederschlagen. Auch gelang es nicht, Milzbrandsporen durch heiſse Seifenlsgg., welche ganz rohe Carbolsäure gelöst enthielten, mit Sicherheit abzutöten. (ZH. **7**. 521—24. Berlin. Hyg. Inst.) Proskauer.

**M. Kirchner**, *Untersuchungen über die Entstehung der Kurzsichtigkeit.* Die sehr eingehenden Untersuchungen, welche für die Schulhygiene von gröſster Bedeutung sind, führten zu den folgenden Resultaten: 1. Ein Einfluſs der Nationalität auf die Entstehung der Kurzsichtigkeit war auf den beiden Gymnasien (Friedrichs- und Leibniz-Gymnasium zu Berlin), in denen die Unterss. angestellt worden waren, bezüglich der Juden und Nichtjuden erkennbar, doch verhältnismäſsig gering. Dasselbe gilt von den blonden und dunklen unter den nichtjüdischen Schülern. 2) Der Knochenbau des Gesichtsschädels steht in einem gewissen, jedoch noch näher zu erforschenden Verhältnisse zum Brechungszustande der Augen. Eine niedere Augenhöhle und ein verhältnismäſsig niedriges Gesicht finden sich bei kurzsichtigen Augen häufig, sind jedoch keineswegs Bedingung für die Entstehung der Kurzsichtigkeit, da ein entsprechender Schädelbau auch sehr oft ohne Kurzsichtigkeit vorkommt. 3. Die Erblichkeit spielt eine groſse Rolle bei der Entstehung der Kurzsichtigkeit. Kinder von kurzsichtigen Eltern haben die meiste Aussicht, auch kurzsichtig zu werden, wenn beide Eltern, etwas weniger, wenn nur die Mutter, noch weniger, wenn nur der Vater kurzsichtig ist. Knaben von kurzsichtigen Eltern sind doppelt, Mädchen viermal so stark zu Kurzsichtigkeit veranlagt, als Söhne, bezw. Töchter nicht kurz-

sichtiger Eltern. 4) Eine geringere Disposition der Mädchen, als der Knaben besteht nicht. Eher werden, unter Voraussetzung der gleichen äufseren Bedingungen, mehr Mädchen, als Knaben der Kurzsichtigkeit anheimfallen, 5) Den stärksten Einfluſs auf die Entstehung der Kurzsichtigkeit hat der Beruf, bezw. die Vorbildung zu demselben, insofern als dabei häufige und dauernde Accomodation der Augen bei starker Konvergenz der Sehlinien, d. h. Nahearbeit mit geistiger Anstrengung erforderlich ist. 6) Der schädliche Einfluſs der Nahearbeit wird verstärkt durch unzweckmäſsige Sitzvorrichtungen, ungenügende Beleuchtung und Lehrmittel, welche wegen ihrer Farbe (dunkle Schiefertafeln, schlechtes Papier) oder Form (zu kleiner Druck u. dergl. mehr), zu hohe Anforderungen an die Augen stellen.

Vf. fordert unter anderen eine möglichst ausgiebige Beleuchtung der Schulen. Der dunkelste Platz soll selbst bei trübem Wetter mindestens so viel Licht erhalten, als 10 Meterkerzen entsprechen. Daher soll die Glasfläche der Fenster sich zu der Bodenfläche der Klassen immer verhalten mindestens wie 1 : 5. Niedere und breite Fenster, welche möglichst nahe der Decke liegen, sind hohen und schmalen Fenstern vorzuziehen. Die Fensterrahmen und Kreuze sind in Eisen zu konstruieren, zwischen den einzelnen Fenstern sollen sich keine breiten Pfeiler befinden, statt deren vielmehr schmale eiserne Träger verwendet werden. Die Schulgebäude sollen womöglich auf freien Plätzen liegen, und ist darauf zu achten, daſs die Schulzimmer nicht durch Nachbargebäude, Bäume und dergl. mehr verdunkelt werden. — Die Schulen sind mit körpergemäſsen Subsellien auszustatten, und zwar jede Klasse mit drei, dem Durchschnittsmaſse der Schüler entsprechenden Gröſsen. Behufs einer richtigen Auswahl der Subsellien sind sämtliche Schüler halbjährlich zu messen und nach ihrer Gröſse zu setzen. Beim Eintritt in die Schule müssen die Kinder augenärztlich untersucht, und der Befund in eine Liste eingetragen werden. Diese Sehprüfungen sind in bestimmten Zwischenräumen, mindestens alljährlich, zu wiederholen. Schüler, bei denen die Kurzsichtigkeit als zunehmend erkannt wird, müssen auf alle mögliche Weise geschont werden (Wahl geeigneter Plätze, Dispens von gewissen schriftlichen Arbeiten, Kartenzeichnen u. dergl. mehr). In jedem Schulzimmer sind an geeigneten Stellen Sehproben aufzuhängen; können dieselben an dunklen Tagen nicht mehr in normaler Entfernung gelesen werden, so sind Schreib- und Leseübungen durch mündlichen Unterricht zu ersetzen. Die häuslichen Arbeiten sind auf das thunlichst geringste Maſs zu beschränken. Die Anschaffung von körpergemäſsen Haussubsellien ist mit Nachdruck zu verlangen und die Einrichtung von Arbeitsstunden unter Aufsicht der Lehrer zu befürworten. Schwarze Schiefertafeln sind zu beseitigen und durch weiſse oder Papier zu ersetzen. Auf weiſses Papier in den Schreibheften und Druckschriften, sowie auf schwarze Schrift und schwarzen Druck ist zu halten. Bücher mit engem Druck und schlechtem Papier sind aus der Schule zu verbannen. (ZH. 7. 397—504. Berlin. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

**David Hooper**, *Über das Tannin im indischen und Ceylonthee.* Über die Bedeutung eines mehr oder minder hohen Tanningehaltes für den Handelswert eines Thees sind noch sehr verschiedene Ansichten verbreitet. Vf. hat eine groſse Anzahl verschiedener Theesorten auf ihren Tanningehalt untersucht, indem er die lufttrockenen Blätter bis zur Erschöpfung mit Wasser auskochte, in der Lsg. das Tannin mit Bleizucker ausfällte und den getrockneten Nd. wog; derselbe enthält durchschnittlich 50% PbO, entsprechend der Zus. eines gallusgerbsauren Bleis. Es zeigte sich, daſs der Tanningehalt von 10—21% schwankte, und daſs im allgemeinen die teuersten Sorten den höchsten Gehalt haben. Zu bemerken ist noch, daſs durch 5 Minuten lange Behandlung des Thees mit heiſsem Wasser nur etwa 30% seines Tanningehaltes extrahiert werden, durch 15 Minuten lange 40—60%. (ChN. **60**. 311—12. Oatacamund, Indien.) BODLÄNDER.

**Lubelski**, *Über die Kultur und Fälschungen des Thees.* Das Journal „Le Cau-

case" sagt in einem Artikel, daſs es nicht zweifelhaft wäre, daſs man mit Erfolg den chinesischen Thee in einigen Gegenden des russischen Kaukasus werde anpflanzen können, aber bis jetzt hat man in dieser Beziehung noch nichts gemacht. Die als „Kaukasus-Thee" in groſsen Mengen auf den Markt kommende Ware ist ein Falsifikat und besteht aus einer Alpenpflanze („vaccinium arctostaphylos" [?]). Ihre Beeren geben ein Dekokt von theeartigem, aber scharfem und ekelartigem Geschmack. Man mischt die Blätter der Pflanze mit billigeren Theesorten und sogenannten bereits extrahiertem Thee. In Rufsland wird mit diesen Mischungen ein groſser Handel getrieben. (RFa. **3**. 88. Warschau.) PROSKAUER.

**M. Kühn**, *Versuche über die Zusammensetzung der Milch frisch- und altmelkender Kühe.* Als Ergebnis aus 22 Verss. wurde festgestellt, daſs frischmelkende Kühe bedeutend mehr Milch als altmelkende gaben. Die Trockenmasse, der Fettgehalt u. Gehalt an Proteïn (Caseïn und Albumin) der letzteren war reicher als diejenige der ersteren. Der Milchzuckergehalt und Aschengehalt war bei beiden Arten annähernd derselbe. Eine altmelkende Kuh gab eine Milch mit D. 1,0272. Sowohl bei altmelkenden, wie frischmelkenden Kühen sank D. je dreimal unter 1,029. Bei den altmelkenden Tieren waren die Schwankungen im Trockensubstanz-, Milchzucker- und namentlich Fettgehalt gröſser, als bei frischmelkenden, dagegen konnte bei diesen Kühen, allerdings im geringeren Grade, das Umgekehrte bezüglich der übrigen Bestandteile beobachtet werden. (MZ. **18**. 922—24. Proskau. Milchw.-Inst.) PROSKAUER.

**Edgard Richards**, *Über einige gesetzliche Maſsregeln auf dem Kontinente gegen die Fälschung der Nahrungsmittel.* (Bericht an die Sanitätskommission zu New-York.) Vf. faſst die Gesetzgebung, welche in Europa gegen die Nahrungsmittelfälschung vorhanden ist, und die Organisation der Aufsichtsbehörden in einem kurzen Resumé zusammen und zieht daraus seine Schlüsse für die Maſsnahmen, welche er für die Verein. Staaten als notwendig erachtet. Wesentlich Neues enthält dieser Bericht nicht. (RFa. **3**. 76—78. Dez. 89. Washington.) PROSKAUER.

**Campos da Paz**, *Fälschungen in Brasilien.* Bei einem Fabrikanten von Getränken wurde Indigokarmin und Viktoriagelb (Dinitrokresolkalium) beschlagnahmt; eine Ananasessenz war ein Kunstprod., welches aus buttersaurem Amyl- und Äthyläther, sowie Glycerin bestand. Ebenso wurden auch künstlicher, mittels Ä. bereiteter Cognac, Wachholderbranntwein und Kirsch untersucht. Schlieſslich berichtet Vf. über vorgekommene Färbungen von Wein und Essig mit Malven und dem Farbstoffe der Rotbuchen. (RFa. **3**. 79—80. Dez. 89. Rio de Janeiro.) PROSKAUER.

**S. W. Abbott**, *Fälschungen in den Vereinigten Staaten.* (Bericht an die Sanitätskommission in Massachusetts.) Unter 512 untersuchten Gegenständen waren 134 Proben Milch, 4 Butterproben, 4 Proben von Schweineschmalz, 1 von Olivenöl, 4 von Gewürzen, 1 Platanensirup, 2 von Honig, 9 von Essig und 4 von Droguen verfälscht. (RFa. **3**. 81. Dez. [Oktober] 89. Boston.) PROSKAUER.

**Gaffard**, *Nachweis einer Fälschung von Citronensäure mit Weinsäure.* In eine kleine Menge Kalkwasser bringt man einen Tropfen einer mehr oder minder gesättigten wss. Lsg. der verdächtigen Citronensäure. Wenn die Fl. klar bleibt, ist die Säure rein, bildet sich aber ein Nd., so ist Weinsäure darin vorhanden. Es beruht also die Rk. auf der Bildung des in viel W. l. citronensauren Kalkes, während das Kalktartrat wl. ist. (Il Farmacista Ital.; RFa. **3**. 82. Dez. 89.) PROSKAUER.

**Verbot** *der Borsäure für Konserven.* In Deutschland ist den Lieferanten von Konserven für die Marine die Lieferung solcher Nahrungsmittel, welche Borsäure enthalten, untersagt worden. Wie Verss. festgestellt haben, macht der Zusatz des aus gleichen Teilen Borax und sehr unreiner Soda bestehenden Konservesalzes das Nahrungsmittel gesundheitsschädlich. (RFa. **3**. 88. Dez. 89.) PROSKAUER.

**Riche**, *Fälschung des Thees in China.* Vf. hat als gerichtlicher Experte Gelegenheit gehabt, Theesorten zu untersuchen, welche unmittelbar vor ihrem Export

in China selbst gefälscht worden waren. Die Fälschung geschieht mit den Blättern einer Pflanze, welche die Chinesen „chinesischen Imperialthee“ nennen. Dieser Imperialthee ist aber häufig noch mit anderen Blattarten versehen. Die Blätter werden auch allein nach Europa als „Perlthee“ (thé perlé) oder als „Canon Theepulver“ (Thé poudre à canon) eingeführt. Vf. fand ferner:

| | Lösl. Asche | Unlösl. Asche | Gesamt-Asche | Tannin |
|---|---|---|---|---|
| in verdächtigen Theesorten . . . | 2,52 | 3,98 | 6,50 | 12,60 |
| | 2,83 | 3,52 | 6,35 | 12,15 |
| | 2,70 | 3,90 | 6,60 | 11,90 |
| im Imperialthee . . . . . | 3,30 | 3,25 | 6,58 | 13,50 |
| Hyson-Thee . . . . . | 3,63 | 2,45 | 5,78 | 16,80 |

Aus den beiden ersteren (verdächtigen) Theesorten konnte Thein (bez. eine kryst. Substanz) bei der Behandlung mit Kalk, bez. Bleioxyd nicht erhalten werden. Reibt man die Blätter zwischen den Fingern, so färben sich diese grünlichbraun; der Thee war mit Berliner Blau gefärbt. (JPCh. [5.] **21**. 6—8. 1/1.) PROSKAUER.

## Patente.

**Aktien-Gesellschaft Deutsche Solvay-Werke**, Bernburg. Neuerung an dem durch Patent Nr. 40 685 geschützten Verfahren zur *Gewinnung von Ammoniak, Salzsäure und Chlor aus Chlorammonium*. Bei Ausführung des durch das Hauptpatent geschützten Verfahrens bietet die Vergasung des Chlorammoniums Schwierigkeiten. Um die Verdampfung desselben zu erleichtern, wird dieselbe dadurch bewirkt, dafs man das Chlorammonium mit Zinkchlorid schmilzt oder die Verdampfung unter vermindertem Druck oder Anwendung eines Vakuums oder in einem Strom indifferenten Gases oder Dampfes bewirkt. Ferner soll der nach der Chlorierung mit Chlorammonium zum Abtreiben des Ammoniakgases angewendete inerte Gasstrom, bezw. das zu demselben Zweck angewendete partielle Vakuum so lange fortdauern, bis die bei dieser Behandlung gebildete Salzsäure ebenfalls abgetrieben ist, um bei der folgenden Zers. der Chlorverbindungen mit Luft möglichst salzsäurefreies Chlor zu erhalten. Die Gase, welche bei Behandlung der durch die Chlorverbindungen mit Luft erhalten werden, sollen behufs Befreiung von Salzsäure durch ein Oxyd oder ein Gemisch mehrerer der im Hauptpatent genannten Oxyde geleitet werden, worauf die hierbei gebildeten Chlorverbindungen behufs Wiedergewinnung des Chlors mit Luft zersetzt werden. Um möglichst alles Chlor in möglichst reinem Zustande zu erhalten, kann das Verfahren in der Weise zur Ausführung gebracht werden, dafs ein der im Hauptpatent genannten Oxyde oder ein Gemisch derselben zunächst mit dem bei der Luftbehandlung einer vorhergehenden Operation erhaltenen unreinen Chlor, dann mit Chlorammoniumdampf und darauf mit Luft, bezw. Sauerstoff behandelt wird. — Die Patentschrift giebt Anleitung, wie das abgeänderte Verfahren systematisch unter Benutzung von zwei, drei oder vier Apparaten auszuführen ist. (Pbl. **30**. 461. D.)

**J. N. Kruse**, Stettin. *Blauen von Zucker in Krystallen*. Man behandelt die Zuckerkrystalle mit einer geblauten heifs gesättigten Deckzuckerlsg., wobei infolge eines geringen Weiterwachsens der Krystalle der Zucker dieser Lsg. ein Bindemittel zwischen dem Krystall und dem blauen Farbstoff bildet. Als Apparat dient ein einfaches Gefäfs mit Dampfmantel und geneigtem Boden, in welchem der Zucker mit der geblauten Zuckerlsg. gemischt wird. (Pbl. **10**. 704. DRP. 48358. 27/11. 88.)

**A. Seyferth**, Auerbach, Hessen. *Decken von Krystallen z. B. Zuckerkrystallen mittels Paraffinöl oder dergleichen*. In Paraffinöl oder Gelböl von der Braunkohlenteerdestillation löst man $2^1/_2$ bis 3 % seines Gewichtes an Paraffin, verrührt diese Lsg. mit Deckflüssigkeit zu einer Emulsion, welche längere Zeit unentmischt bleibt, erteilt ihr durch Abkühlung eine halbflüssige butterartige Konsistenz, vermengt sie dann mit den Zuckerkrystallen, schleudert das Gemisch in einer Zentrifuge u. deckt mit Paraffinöl nach. Das Paraffinöl soll beim Decken die Abscheidung des Sirups

mechanisch wirkend unterstützen, ohne daſs dabei Zucker gel. wird. (Pbl. **10**. 704. DRP. 48967. 8/3. 89.)

**B. Wackenroder**, Cöthen, Anhalt. *Darstellung von Bariumcarbonat aus Bariumsulfat mittels Zucker und entzuckerten Melassen oder Sirupen.* Um bei dem im Hauptpatent beschriebenen Verfahren sämtliches Barium auf einmal bei der Saturation des Saccharats zu gewinnen, wird der Bariumhydroxydsulfhydrat-Zuckerlsg. vor der Saturation eine dem Schwefelbarium äquivalente Menge Kali- oder Natronhydrat zugesetzt. Bei der Behandlung mit Kohlensäure wird infolge dessen alles Barium als Carbonat gefällt u. eine Kalium-, bezw. Natriumsulfid enthaltende Schlempe erhalten, welche beim Verkohlen, bezw. Calcinieren unter Weggang von Schwefelwasserstoff Pottasche, bezw. Soda liefert. Diese und die aus der Schlempe resultierenden Mengen Pottasche, bezw. Soda liefern beim Kaustifizieren die als Zusatz zur Schwefelbariumlsg. erforderliche Menge kaustischen Kalis, bezw. Natrons wieder.

Unter Weglassung der Saturation können aus Bariumsulfhydratlaugen, sowie aus solchen von Bariumhydroxydsulfhydrat und analogen Verb. des Strontiums, Kaliums und Natriums durch Eindicken, Verkohlen, bezw. Calcinieren mit Schlempe oder Melasse direkt die entsprechenden Carbonate durch Vermittelung der beim Verkohlen u. s. w. der Schlempe oder Melasse entstehenden feuchten Kohlensäure erhalten werden. (Pbl. **10**. 703. DRP. 49013. 15/9. 88. — Zus. Pat. zu 41154. 3/12. 86; **88**. 134.)

**Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning**, Höchst a. M. *Darstellung grüner und blaugrüner Farbstoffe aus der Malachitgrünreihe.* In gleicher Weise, wie nach dem Patent Nr. 46384 (**89**. I. 832) aus den Alkylderivaten des m-Oxydiamidotriphenylmethans Farbstoffe hergestellt werden, erhält man solche auch, wenn man die bei der Darst. der m-Oxyleukobasen als Zwischenprodd. gewonnenen m-Amidoleukobasen verwendet. Dieselben werden sulfuriert und die Leukosulfosäuren darauf oxydiert, oder die Leukobasen werden durch Oxydation in die Carbinole verwandelt und diese sulfuriert. Die Farbstoffe färben Wolle und Seide im sauren Bade sehr gleichmäſsig blaugrün, und die Färbungen besitzen eine groſse Echtheit. (Pbl. **10**. 600. DRP. 48523. 13/10. 88.)

**A. Leonhardt u. Co.**, Mühlheim, Hessen. *Herstellung von Farbstoffen aus p-Nitrotoluolsulfosäure.* Auſser den im Hauptpatent aufgeführten, in dem Verfahren desselben verwendbaren oxydablen Substanzen, kommen noch die folgenden zur Anwendung: Lävulinsäure, xanthogensaure Salze, m-Amidophenol, p-Oxydiphenylamin, m-Oxydiphenylamin, m-Oxyphenyltolylamin, $\alpha$-Oxyphenylnaphtylamin, $\beta$-Oxyphenylnaphtylamin, Traubenzucker, Dextrin, Stärke. (Pbl. **10**. 601. DRP. 48528. 20/12. 88. — Zus.-Pat. zu Nr. 46252. 13/1. 88; **89**. I. 710.)

**Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.**, Elberfeld. *Darstellung von Diamidodiphenylenoxyd.* Die $\alpha$-Benzidindisulfosäure, welche keine Tetrazofarbstoffe bildet, welche ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade färben, läſst sich durch Behandlung mit kaustischen Alkalien bei höherer Temperatur oder unter Druck in ein neues o-Derivat des Benzidins, das Diamidodiphenylenoxyd überführen, welches direkt ziehende Farbstoffe liefert. Das Diamidodiphenylenoxyd krystallisiert aus heiſsem W. in weiſsen Nädelchen vom F. 150—152°, ist ll. in ätherischen Lösungsmitteln; das Chlorid ist leicht, das Sulfat swl. (Pbl. **10**. 637. DRP. 48709. 24/3. 89.)

**Badische Anilin- und Sodafabrik**, Ludwigshafen a. Rh. *Darstellung von Farbstoffen aus der Gruppe des Metaamidophenolphtaleins.* Ebenso wie die dialkylierten m-Amidophenole lassen sich nach dem Verfahren des Hauptpatentes auch die Monoalkylderivate mit Phtalsäureanhydrid kondensieren. Die dabei entstehenden symmetrischen Dimethyl-, bezw. Diäthylrhodamine färben Wolle und Seide in gelbroten Tönen, und zeigen die Färbungen auf Seide eine hervorragende Fluoreszenz. (Pbl. **10**. 638. DRP. 48731. 1/2. 89. — V. Zus. Pat. zu 44002. 13/11. 87. **88**. 1253; IV. Zus.-Pat. zu 47451 **90**. I. 303.)

**Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.**, Elberfeld. *Darstellung von Wolle direkt schwarzfärbenden Azofarbstoffen.* Läſst man die Diazoverbb. derjenigen Amidoazoverbb., welche durch Einw. von $\alpha$-Naphtylamin auf die Diazoverbb. der Disulfosäuren des Anilins, Toluidins, $\beta$-Naphtylamins, sowie der durch weiteres Sulfieren von Amidonaphtalinazobenzolmonosulfosäure gewonnenen Amidonaphtalinazobenzoldisulfosäure erhalten werden, auf Phenyl-, bezüglich Toluyl-$\alpha$-Naphtylamin einwirken, so gelangt man zu schönen, Wolle tief schwarzfärbenden Farbstoffen, welche sich durch groſse Waschechtheit auszeichnen. (Pbl. **10**. 757. DRP. 48924. 6/10. 88.)

Schluſs der Redaktion: den 4. Februar 1890.

# Chemisches Central-Blatt.

1890 Band I. No. 9. 26. Februar.

## Anorganische Chemie.

**Besson**, *Verbindungen des gasförmigen Phosphorwasserstoffs mit Bor- und Siliciumfluorid.* Phosphorwasserstoff und Borfluorid sind bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einw. auf einander. Bei —30° findet Verb. statt, indes wendet man besser die noch niedere Temperatur von —50° an. Es bildet sich ein fester, weifser Körper, welcher sich beim Steigen der Temperatur unter Zers. gelb färbt. Sammelt man das Gas, welches hierbei entweicht, so findet man, dafs es besteht aus zwei Volumen Borfluorid auf ein Volum Phosphorwasserstoff, welcher überschüssigen H enthält, weil ein Teil des gasförmigen Phosphorwasserstoffs sich gleichzeitig in festen Phosphorwasserstoff und in H zers. Hieraus folgt die Formel der Verb. = $2BF_3 + PH_3$. Die Verb. zwischen Phosphorwasserstoff und Fluorsilicium erfolgt nur unter Druck. Führt man in eine CAILLETET'sche Röhre ein Gemenge von zwei Vol. Phosphorwasserstoff mit drei Vol. Fluorsilicium ein, und setzt man dasselbe bei —22° einem Drucke von 50 Atmosphären aus, so bilden sich in der Röhre weifse glänzende Krystalle. Auch bei anderen Verhältnissen dieses Gasgemenges bilden sich die Krystalle, indes scheint das erwähnte von 2 : 3 das zur Bildung günstigste zu sein. (Cr. **110**. 80—82. [13/1.*].) SACHSSE.

**H. Moissan**, *Neue Darstellung des Phosphorfluorürs.* Man erhält $PF_3$ aufser durch Erhitzung von Bleifluorür und Phosphorkupfer oder durch die Rk. von Arsenfluorür auf Phosphorchlorür, auch wenn man ein Gemisch von Phosphorbromür mit Fluorzink erhitzt. Letzteres stellt man durch Einw. von HF auf ZnO dar. Das erhaltene $PF_3$ ist ein Gas von stechendem Geruch, welches an der Luft nicht raucht, sehr langsam von W. absorbiert wird u. sich in Ggw. einer Lsg. von Chromsäure — oder Permanganatlsg. zers. Die DD. ist 3,028, die für $PF_3$ berechnete 3,077. Wird das Gas in einem Glasgefäfs erhitzt, so vermindert sich sein Volum um ein Viertel, indem sich die der Gleichung $4PF_3 + 3SiO_2 = 2P_2O_5 + 3SiF_4$ entsprechende Rk. vollzieht. (An. [6.] **19**. 286—88.) BODLÄNDER.

**H. Moissan**, *Untersuchungen über das Arsenfluorür* (vgl. **85**. 4). Man erhält das Arsenfluorür am besten, indem man in 2 kg konz. $H_2SO_4$, die von HCl frei ist, 1 kg eines Gemisches aus gleichen Teilen reinen Flufsspats mit wasserfreier arseniger Säure einträgt. Man erhitzt in einer Glasretorte, fängt das übergehende Arsenfluorür in einer Bleivorlage auf und reinigt es durch Dest. aus Platingefäfsen. Zur Aufbewahrung bedient man sich am besten einer Platinflasche. Das Arsenfluorür ist eine farblose, sehr bewegliche, an der Luft rauchende Fl., hat K. 63°, D. 2,73 und erstarrt bei —8,5° zu einer krystallinischen M. Wird der Körper mit Glas auf Rotglut erhitzt, so entsteht arsenige Säure und Fluorsilicium nach der Gleichung $3SiO_2 + 4AsF_3 = 3SiF_4 + 2As_2O_3$. Mit $PCl_3$, $PCl_5$ und $SiCl_4$ entstehen schon in der Kälte, bezw. $PF_3$, $PF_5$, $SiF_4$ und Arsenchlorür. Kohlenstofftetrachlorid und Chlorschwefel reagieren nicht mit Arsenfluorür. Zur Analyse wurde eine in einer Platinkapsel abgewogene Menge der Fl. in einem Platinbecher mit W. versetzt, und mittels einer Platinröhre wurde die Fl. mit $H_2S$ gesättigt; es wurde filtriert, wobei sich das Filter in einem Kautschuktrichter befand, und das Arsen wurde entweder als Schwefelarsen oder als arsensaure Ammoniakmagnesia bestimmt. Die Analysen bestätigten die Formel $AsF_3$. (An. [6.] **19**. 280—86.) BODLÄNDER.

**R. H. Adie**, *Die Sulfate des Antimons.* Vf. hat, wie früher (**89**. I. 273) die Sulfate des Arsens, so jetzt die des Antimons studiert u. die folgenden Verbb. erhalten:

| Bei Einw. von | auf Arsen | Antimon |
|---|---|---|
| $SO_3$ | $As_2O_3.8SO_3$ | $Sb_2O_3.9SO_3$ |
| $2H_2SO_4.SO_3$ | $As_2O_3.4SO_3$ | $Sb_2O_3.4SO_3$ |
| $H_2SO_4$ | $As_2O_3.2SO_3$ | $Sb_2O_3.3SO_3$ = $Sb_2(SO_4)_3$ |
| $9H_2SO_4.3H_2O$ bis $H_2SO_4.H_2O$ | $As_2O_3SO_3$ | |
| $H_2SO_4 . 2H_2O$ | — | $Sb_2O_3.2SO_3.H_2O$ = $Sb(OH)SO_4$ |
| $H_2SO_4 . 4H_2O$ | — | $Sb_2O_3.2SO_3.3H_2O$ = $Sb(OH)SO_4.H_2O$ |
| A. auf das Sulfat | — | $Sb_2O_3.2SO_3$ = $Sb_2O(SO_4)_2$ |
| k. W. „ | $As_2O_3$ | $2Sb_2O_3.SO_3.4—16\,H_2O$ |
| h. W. „ | — | $7Sb_2O_3.2SO_3.2—16\,H_2O$. |

Mit der Säure $H_2SO_4$ u. verdünnteren Säuren reagiert antimonige Säure anders als arsenige Säure, während sie mit konzentrierteren Säuren ähnliche Verbb. giebt. An Stelle des basischen Salzes $As_2O(SO_4)_2$ entsteht das neutrale $Sb_2(SO_4)_3$. Die Grenzen der Beständigkeit gegen Verdünnung und Temperatur sind bei den Verbb. des Arsens engere als bei denen des Antimons. Auch wird die Verb. $Sb_2(SO_4)_3$ schon fast vollständig in der ersten Krystallisation abgeschieden, während der Körper $As_2O(SO_4)_2$ nur bei wiederholter Krystallisation gewonnen wird. Arsenige Säure bildet keine basischen wasserhaltigen Sulfate, während antimonige Säure in Form solcher Verbb. aus Säuren von geringerer Konzentration als $H_2SO_4 . H_2O$ sich ausscheidet. Die letztgenannte Säure ist die verdünnteste, bei der noch die Verb. $Sb_2(SO_4)_3$ in Lsg. und irgend ein Arsensulfat überhaupt beständig ist. (LChS. [16/1.*]; ChN. **61**. 58—59. 31/1.) BODLÄNDER.

**L. F. Nilson** und **Otto Pettersson**, *Über die Molekulargröfse des Aluminiumchlorids.* (An. [6.] **19**. 145—71. — C. **89**. II. 641.)

**C. Friedel**, *Bemerkungen zu der vorstehenden Abhandlung.* In Bezug auf die Schlufsfolgerung, welche N. und P. aus ihren Dampfdichtebestimmungen des Aluminiumchlorids gezogen haben, dafs nämlich die einzig zulässige Formel für dasselbe $AlCl_3$, und dafs Al selbst dreiwertig ist (a. a. O.), macht der Vf. folgendes geltend. NILSON und PETTERSSON berücksichtigen nur die bei Temperaturen über 800° gefundenen Werte der DD., welche der Formel $AlCl_3$ entsprechen (Fig. 43), u. nehmen an,

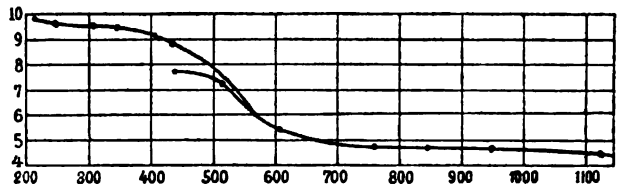



Fig. 43.

dafs die geringe Verminderung in der DD. bei Temperaturen zwischen 200 u. 400° davon herrührt, dafs das Aluminiumchlorid sich bei steigender Temperatur kontinuierlich zers. Eine solche Zers. kann aber nur stattfinden, wenn ein der Zersetzung fähiger Körper vorhanden ist, und dieser ist nach des Vf.'s Ansicht die Verb. $Al_2Cl_6$. Zeichnet man die Kurven, welche den Beobachtungen von NILSON und PETTERSSON entsprechen, so sieht man, dafs die nach der Methode von DUMAS u. von MEYER gefundenen Werte in der Nähe von 440° nicht zusammenfallen, weil, wie NILSON und PETTERSSON hervorheben, bei dieser Temperatur die nach dem Gasverdrängungsverfahren erhaltenen Zahlen nicht zuverlässig sind. In den übrigen Teilen stimmen beide Kurven überein. Es findet eine regelmäfsige Verminderung der DD. zwischen

200 u. 400° statt, aber diese Verminderung ist sehr gering, wächst erst über 440° schnell und von 600° wieder langsam. Die Kurve zeigt also einen Wendepunkt entsprechend einem Maximum der Dissociationszunahme und hat eine ähnliche Form, wie die Kurve der Substanzen mit zwei verschiedenen Werten der DD., wie die des Amylenbromhydrats nach WÜRTZ und des Jods nach CRAFTS. Die Dissociation des Dampfes findet hauptsächlich zwischen 440 und 600° statt. Sie beginnt zwar schon bei niedrigeren Temperaturen, ist aber bei diesen nur sehr langsam. Es ergiebt sich, daſs das Aluminiumchlorid eine der Formel $Al_2Cl_6$ entsprechende DD. zwischen 200 und 400° hat und eine der Formel $AlCl_3$ entsprechende oberhalb 800°. (An. [6.] **19**. 171—73.) BODLÄNDER.

**Lecoq de Boisbaudran**, *Bemerkungen zu einer Arbeit von W. Crookes über die Geschichte der seltenen Erden.* Vf. wahrt sich gegenüber CROOKES (**89**. I. 742) die Priorität für die Entdeckung der Erden $Z_\alpha$ und $Z_\beta$, die er als Bestandteile der Yttererde nicht nur vor CROOKES entdeckt, auf deren Anwesenheit er sogar im Gegensatz zu CROOKES die fluoreszierenden Streifen der Yttererde zurückgeführt habe. Die Folgerung, die CROOKES jetzt zieht, daſs die Metalle der Erden $Z_\alpha$ und $Z_\beta$ nicht Verunreinigungen, sondern die Komponenten des Yttriums seien, bestreitet Vf. Die beiden Erden sind in der Yttererde nur in geringen Mengen vorhanden u. in anderen seltenen Erden weit mehr verbreitet, so $Z_\beta$ in der Terbium-, $Z_\alpha$ in der rohen, an Holmium reichen Erbiumerde. $Z_\alpha$ und $Z_\beta$ geben nicht das elektrische Spektrum des Yttriums, wohl aber, wenn in groſser Menge vorhanden, in sehr schöner Weise die Umkehrungsspektren u., wenn sie in kleineren Mengen geeigneten festen Körpern zugesetzt werden (reines Yttriumsulfat, Thonerde, Kalksulfat), das Fluoreszenzspektrum im Vakuum. Andererseits fluoresziert die reine Yttererde weder als Sulfat, noch wenn sie mit Calciumsulfat gemischt ist, sondern giebt nur ihr schönes elektrisches Spektrum. Wenn CROOKES daraus, daſs die alte Yttererde im Vakuum ein so starkes Fluoreszenzspektrum giebt, den Schluſs zieht, daſs dasselbe nicht durch kleine Verunreinigungen bewirkt sein kann, so ist dagegen hervorzuheben, daſs die Fluoreszenz gerade nur durch kleine Beimengungen hervorgerufen wird. Die beiden Erden sind auch chemisch wesentlich von der Yttererde verschieden. Das Äquivalent von $Z_\beta$ ist mindestens 124,7, also wesentlich höher als das der Yttererde (75,7), und auch $Z_\beta$ gehört zu den Erden von geringer Basizität und hohem Äquivalent. Bei fraktionierten Fällungen scheiden sich die beiden Erden weit entfernt von der Yttererde aus; sie sind von dieser nicht weniger verschieden, wie das Didym von Lanthan oder Samarium. Es ist deshalb nicht zulässig, sie die Metaelemente der Yttererde zu nennen. Daraus, daſs die mit Hilfe der Umkehrungsmethode gewonnenen Fluoreszenzstreifen nicht genau mit denen der alten Yttererde in der Wellenlänge übereinstimmen, darf, nicht wie es CROOKES thut, der Schluſs gezogen werden, daſs hier etwas anderes als ein Gemenge vorliegt. Für die Lage der Fluoreszenzstreifen ist die Menge der verdünnenden inaktiven Substanz von Wichtigkeit. Vf. erhielt, wenn es einen Teil alte Yttererde oder $Z_\alpha$—$Z_\beta$ mit 1000—10 000 Tln. reiner, nicht fluoreszierender Yttererde oder mit Calciumsulfat vermischte, genau das Fluoreszenzspektrum der alten Yttererde. Man darf nach allem das Verhältnis von $Z_\alpha$ u. $Z_\beta$ zur alten Yttererde nicht mit dem des Praseodyms und des Neodyms zum alten Didym vergleichen; das Praseodym und Neodym wurden nur im Didym reichlich gefunden, und letzteres existiert nicht ohne sie. Die Yttererde aber besteht, auch nachdem sie von $Z_\alpha$ u. $Z_\beta$ befreit ist, noch mit ihrem charakteristischen, elektrischen Spektrum, ihren basischen Eigenschaften und ihrem Atomgewicht; sie ist nur reiner.

Zu dem ungünstigen Urteile, welches CROOKES über die Methode der Umkehrungsspektren fällt, bemerkt Vf., daſs, wenn wenig von der aktiven Substanz vorhanden ist, das Spektrum im Vakuum allerdings bessere Resultate liefert. Undeutlich sind aber die Ergebnisse, wenn viel aktive Substanz zugegen ist, während dabei

die Umkehrungsmethode gute Spektren liefert. Die aufsergewöhnliche Empfindlichkeit der Fluoreszenz fester Körper ist allerdings häufig eine wertvolle Eigenschaft für den Forscher, kann aber leicht zu Irrtümern Veranlassung geben, dafs man die unwesentlichen Verunreinigungen als Hauptsachen ansieht, die Eigenschaften der Hauptmenge der Substanz vernachlässigt.

Betreffs des Fluoreszenzspektrums der Thonerde hält Vf. seine Ansicht aufrecht, dafs die reine Thonerde keine Fluoreszenzstrahlen giebt, sondern nur dann, wenn sie geringe Verunreinigungen — hauptsächlich Chrom — enthält. — Schliefslich verteidigt Vf. gegen Angriffe von Crookes den Gebrauch, namentlich französischer Forscher, sich die Priorität für gewisse Theorien und Beobachtungen durch Niederlegung versiegelter Abhandlungen zu sichern. (BPar. [3.] **3**. 53—67. [27/12. 89.].) Bodländer.

**Gustav Weifsmann**, *Branderscheinungen in Haufen von Eisendrehspänen.* Derselbe hatte unberührt einige Jahre an ein und derselben Stelle gelegen und sollte fortgeschafft werden, wobei zur Loslösung Picke u. Haue angewendet werden mufsten. Gleichzeitig entstiegen dem Haufen weifse Dämpfe von W. und darauf Zersetzungsprodd. der Öl- u. Fettsäuren aus den Schmierölen. Auch CO konnte wahrgenommen werden. Ein in den Haufen gestecktes Thermometer zeigte rasch die Temperatur von 80° u. darüber. Das Innere des Haufens war schwarz u. verbrannt. Vf. wirft die Frage auf, ob bei diesen Verbrennungserscheinungen Mikroorganismen beteiligt gewesen seien. (ChZ. **14**. 96. 22/1.) Sachse.

**W. Kurilow**, *Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die Hydrate der Oxyde des Kadmiums, Zinks und Magnesiums.* Die Superoxyde dieser Metalle entstehen um so leichter, je höher das Atomgewicht des Metalles ist. Diese Abhängigkeit vom Atomgewicht ist bekanntlich auch in Bezug auf die Bildung der Superoxyde der Metalle der alkal. Erden festgestellt worden. Die Zus. der höheren Oxyde des Cd und des Zn läfst sich durch die Formel $MO_2M(OH)_2$ ausdrücken. Die relative Beständigkeit der Hyperoxyde von der Zus. $MO_2$ erklärt sich wohl am einfachsten durch den Anhydridcharakter derselben. (8. Kongrefs russ. Naturf. u. Ärzte in Petersburg; ChZ. **14**. 114. 25/1.) Sachse.

**N. S. Kurnakow**, *Kobalto-Molybdänverbindungen.* Vf. stellte durch Einw. von Br auf Lsgg. von molybdänsauren- Kalium u. Natriumsalzen, welche Kobaltoxydulsalze enthielten, zwei Reihen neuer Salze dar: hellgrün gefärbte Salze von der Zus. $3K_2O.Co_2O_3.12MoO_3 + 2H_2O$ u. dunkelgrüne Salze $3K_2O.Co_2O_3.10MoO_3 + 10H_2O$, welche aufserdem dichroitisch waren. (8. Kongrefs russ. Naturf. u. Ärzte in Petersburg; ChZ. **14**. 113. 25/1.) Sachse.

## Organische Chemie.

**R. Engel**, *Einwirkung von Natrium auf Vinylbromid.* Vf. erhielt bei Einwirkung von Natrium auf Vinylbromid nicht, wie er erwartet hatte, Divinyl, sondern Acetylen u. Wasserstoff. Es erklärt sich dies daraus, dafs Chlor u. Brom an einem sekundären oder an einem doppelt an C gebundenen Kohlenstoffatom häufig in Form von Halogenwasserstoff austreten. (BPar. [3.] **3**. 50. 13/12.* 89.) Bodländer.

**J. J. Bewad**, *Nitroverbindungen der Fettreihe.* Bei Einw. von Zinkmethyl auf Bromnitropropan entsteht das *sekundäre Nitropropan*, $C_3H_7NO_2$, u. beim Einwirken von Zinkäthyl auf Dibromnitroäthan und Brompikrin wird sowohl in ersterer, als in letzterer Verb. ein Br-Atom durch H ersetzt u. das andere (oder die anderen) durch Äthylgruppen. Man erhält auf diese Weise das *sekundäre Nitrobutan* u. das *sekundäre Nitropentan.* Aus Bromnitropropan entsteht bei der Rk. mit Zinkäthyl das *tertiäre Nitropropan*, welches genau die von V. Meyer vorausgesagten Eigenschaften besitzt, d. h. es ist in Alkalien unl. u. bildet weder Br-Derivate, noch Nitrolsäuren, noch Pseudonitrole. (8. Kongrefs russ. Naturf. u. Ärzte in Petersb.; ChZ. **14**. 113. 25/1.) Sa.

**E. Waller**, *Notiz über die Reinigung des Alkohols für Laboratoriumszwecke.*

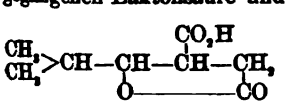
Vf. versetzt den A. mit Permanganat und Calciumcarbonat, destilliert und fängt den Vorlauf getrennt auf, bis das Destillat mit konz. Kalilauge keine Färbung bei 20—30 Minuten langem Stehen mehr giebt. Was dann übergeht, wird für den Gebrauch aufbewahrt; Vorlauf und Rückstand werden gesammelt, und es kann daraus durch erneute Behandlung auf gleichem Wege noch reiner A. gewonnen werden. Vf. glaubt, daſs er durch Anwendung von Calciumcarbonat an Stelle von Alkalien zum Binden der durch Oxydation des Fuselöles entstandenen Säuren die Bildung von Aldehyd vermeidet. Der gewonnene A. giebt als Lösungsmittel für kaustische Alkalien oder für Silbernitrat Lsgg., die auch beim Kochen und unbegrenzt langem Stehen gänzlich farblos bleiben, wenn sie vor Staub geschützt sind. (Daſs eine völlige Reinigung des A. auf diesem Wege unmöglich ist, ist schon lange bewiesen. Ref.) (JAm.; ChN. **61**. 53—54. 89.) BODLÄNDER.

**H. Malbot**, *Darstellung von Caprylchlorid.* Zur Darstellung von Caprylchlorid wurde der mit HCl gesättigte Caprylalkohol in einem geschlossenen Gefäſs mit viel konz. HCl erhitzt. Diese Methode hatte auch früher zur Darstellung von Äthyl-, Propyl-, Allyl-, Butyl- und Amylchlorid geführt (**89**. II. 439). Die Ätherbildung ist dabei sehr schnell u. fast vollständig, u. man vermeidet auch die Bildung gröſserer Mengen von Nebenprodd. der Formel $(C_nH_{2n})_mHCl$. Von dem Prod. destillierte der gröſste Teil bei 165—175° über; dann stieg die Temperatur schnell über 195°, wobei sich HCl entwickelt. Diese Erscheinung rührt aber nicht von einer Zers. des Caprylchlorides her, sondern von begleitenden sekundären Reaktionsprodd. (BPar. [3.] **3**. 68—70. 27/12.* 89.) BODLÄNDER.

**C. Chabrié u. Ph. Guye**, *Einwirkung von Chlorkohlenstoff auf Natriummalonsäureverbindungen.* Bei Einwirkung von $CCl_4$ auf den Natriummalonsäureester, $CHNa(CO_2.C_2H_5)_2$, entstand der Körper $C\left(CH<\begin{matrix}CO_2.C_2H_5\\CO_2.C_2H_5\end{matrix}\right)_4$, durch dessen Verseifung das entsprechende Kalisalz gebildet wurde. Vff. beabsichtigen, die Natriumverb. $C\left(CNa<\begin{matrix}CO_2.C_2H_5\\CO_2.C_2H_5\end{matrix}\right)_4$ darzustellen u. die Einw. von Chlorkohlenstoffverbb. auf diesen Körper zu untersuchen. (BPar. [3.] **3**. 52. 27/12.* 89.) BODLÄNDER.

**Béhal u. Auger**, *Einwirkung von Äthylmalonylchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe.* Bei der in Ggw. von Aluminiumchlorid stattfindenden Einw. von Äthylmalonylchlorid auf Bzl., Toluol, m-Xylol und Naphtalin entstanden Verbb., deren Alkalisalze orangerot bis violettrot gefärbt sind. Die Verb., die bei Einw. von m-Xylol gebildet wird, hat die Formel $C_{13}H_{14}O_2$. Ausführlicher wurde hierüber bereits **90**. I. 313 berichtet. (BPar. [3.] **3**. 52. 27/12.* 89.) BODLÄNDER.

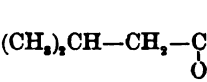
**Adolf Zanner**, *Isobutyraldehyd und Bernsteinsäure.* (Siehe RUD. FITTIG. **90**. I. 383) Isobutyraldehyd, bernsteinsaures Natrium u. Essigsäureanhydrid in gleichen Molekülen gemischt und 40 Stunden auf 110—120° erhitzt, liefern nach dem Behandeln mit W., Salzsäure, Ausschütteln mit Ä. und Trennung der in den Ä. übergegangenen Laktonsäure und Bernsteinsäure mittels Chlf. die *Isopropylparakonsäure*:

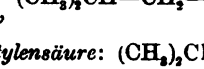


(F. 68—69°, schneeweiſse Blättchen, ll. in Chlf., Ä., W.). Sie ist von der isomeren Terpenylsäure ganz verschieden, liefert beim Neutralisieren mit kohlensauren Salzen bei gew. Temp., bezw. in der Kälte, Salze der Zus., $C_8H_{11}O_4M'$, beim Kochen mit Basen Salze der zweibasischen Oxysäure, z. B. *isopropylitamalsaures Barium*, $C_8H_{12}O_5Ba + 2H_2O$ (Nädelchen, resp. Prismen). Bei der Dest. (220—250°) wurden aus der Isopropylparakonsäure folgende Körper erhalten: 1. *(Dimethylvalerolakton) Isoheptolakton*: $(CH_3)_2CH-\underset{\underset{O}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{CO}{|}}{CH_2}$ (K. 224—225°, farbloses Öl, mit Wasserdämpfen flüchtig); 2. *Isoheptylensäure* $(CH_3)_2CH-CH=CH-CH_2-CO_2H$ (K. 217°, farbloses Öl, leicht flüchtig mit Wasserdämpfen),

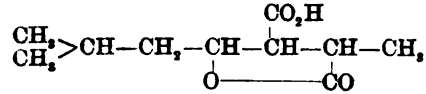
welche folgende Salze lieferte: a. $(C_7H_{11}O_2)_2Ba$, Nadeln; b. $(C_7H_{11}O_2)_2Ca + 1^1/_2H_2O$, nadelartig, bezw. Prismen; c. $C_7H_{11}O_2Ag$, Nadeln aus W., durch Addition von Bromwasserstoff in $\gamma$-Bromisoheptylsäure, $(CH_3)_2CH—CHBr—CH_2—CH_2—CO_2H$, übergeht, welche ihrerseits beim Kochen mit W. das Isoheptolakton, $C_7H_{12}O_2$, (K. 224—225°) (a. o.) liefert. Die aus letzterem mittels Basen gewonnenen Salze der $\gamma$-Oxyisoheptylsäure krystallisieren nicht, und ist z. B. das Bariumsalz ein schwach gelber, gummiähnlicher Körper. Wegen der Unbeständigkeit der $\gamma$-Oxyisoheptylsäure konnte diese selbst nicht gewonnen werden; 3. Unveränderte Isopropylparakonsäure. Auf das Vorhandensein einer isomeren zweibasischen ungesättigten Säure in den Destillationsprodd. wurde nicht geprüft. (A. **255**. 86—96. 9/12. [15/9.] 89. Strafsburg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

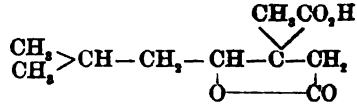
**August Schneegans**, *Valeraldehyd und Bernsteinsäure.* (Siehe RUD. FITTIG.) Beim Erhitzen von gleichen Molekülen Valeraldehyd, Essigsäureanhydrid und bernsteinsaurem Natrium 18—20 Stunden auf 110°, Behandeln des Reaktionsprod. mit W. u. s. w., wie bei Isopropylparakonsäure (ZANNER) angegeben, erhält man: *Isobutylparakonsäure*:



(F. 124—125°, Nädelchen, sublimiert in Blättchen, ll. in A., Ä., Chlf. und Lg., wl. in k. W.) Beim Neutralisieren der Säure mit kohlensauren Salzen entstehen die Salze der Laktonsäure, $C_9H_{12}O_4M'$, von welchen besonders das Bariumsalz: Isobutylparakonsaures Barium, $(C_9H_{12}O_4)_2Ba + 3H_2O$, in meſsbaren rhombischen Prismen krystallisiert. Die isobutylitamalsauren Salze, (Salze der zweibasischen Oxysäure: $C_9H_{14}O_5M''$), welche in heifsem W. weniger l. sind, als in kaltem u. nicht krystallisieren, werden analog den homologen durch Kochen der wss. Lsg. der Laktonsäure mit Basen erhalten. Bei der Dest. der Isobutylparakonsäure (— gegen 250°) entstehen folgende Prodd.: 1. *Isoktolakton*,  (farbl. Fl.), Kümmel ähnlich riechend. 2. *Isoktylensäure*: $(CH_3)_2CH—CH_2—CH=CH—CH_2—CO_2H$, (K. 231 bis 232°, farbloses, schwach talgartig riechendes Öl, fast unl. in W., mit Wasserdämpfen leicht flüchtig). Diese Säure liefert mit Bromwasserstoffsäure die $\gamma$-Bromisoktylsäure, $(CH_3)_2CH—CH_2—CHBr—CH_2—CH_2—CO_2H$, (gelbliches Öl), welche schon bei gewöhnlicher Temperatur mittels wss. Lsg. von kohlensaurem Natrium das *Isoktolakton* (s. o.) neben regenerierter *Oktylensäure* liefert. 3. *Isobutylitakonsäure*, $(CH_3)_2CH—CH_2—CH=C<^{CO_2H}_{CH_2.CO_2H}$, (F. 162°), wurde mittels des wl. Calciumsalzes von der noch unveränderten 4. *Isobutylparakonsäure*, (Ca-Salz ll.) getrennt. A. **255**. 97—108. 9/12. [15/9.] 89. Strafsburg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

**Franz Feist**, *Valeraldehyd und Brenzweinsäure.* (Siehe RUD. FITTIG). Valeraldehyd, trockenes brenzweinsaures Natrium und Essigsäureanhydrid im Molekulargewichtsverhältnisse 30 Stdn. auf 110—120° erhitzt, kondensieren sich zu *α-Methylisobutylparakonsäure* (I) (F. 142°, dünne Prismen aus W., Nadeln aus Bzl., ll. in Ä., A. und Chlf., nicht flüchtig mit Wasserdämpfen), und *β-Methylisobutylparakonsäure* (II) (F. 83°, monosymmetrische Prismen oder Tafeln, ll. in Chlf., Ä., A. und Bzl., in W. etwas weniger l. als die *α*-Säure, der sie in den meisten Eigenschaften gleicht):

I 

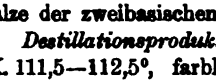
II 

Man erhält beide Säuren aus dem ersten Reaktionsprodukte durch Behandeln mit W., Entfernen der mit Wasserdämpfen flüchtigen Prodd. und wiederholtes Aus-

schütteln der sauren, resp. alkalischen Lagg. mit Ä. Die Trennung von der Brenzweinsäure geschieht mittels Chlf., die Trennung der beiden Isomeren selbst durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelkohlenstoff zu der ätherischen Lsg., wobei die $\alpha$-Verb. größtenteils abgeschieden wird; in Lösung geht ein Gemisch der $\alpha$- und $\beta$-Säure, deren Trennung durch fraktionierte Krystallisation aus W., in welchem die $\alpha$-Säure etwas leichter löslich ist, gelingt. Beide Säuren sind Laktonsäuren, da sie mit Basen zwei Reihen von Salzen liefern, nämlich Salze der betr. Laktonsäure und Salze der zweibasischen Oxysäure:

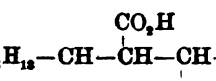
*Destillationsprodukte der α-Methylisobutylparakonsäure*: 1. *Isobutylbutylen*, $C_8H_{16}$ (K. 111,5—112,5°, farbloses Öl), Hauptprod. bei sehr langsamer Destillation. 2. *Methylisobutylbutyrolakton*, $C_9H_{16}O_2$, in sehr geringer Menge. 3. *α-Isononylensäure*, $(CH_3)_2CH—CH_2—CH=CH—CH(CH_3)(CO_2H)$, (K. 235—240°, hellgelbes Öl), in geringer Menge bei langsamer, Hauptprod. bei schneller Destillation. 4. Etwas zurückgebildetes Valeraldehyd. *Destillationsprodukte der β-Methylisobutylparakonsäure* aus 10 g reiner Säure: 1. *Kohlenwasserstoff* (K. 111,5°). 2. *Lakton*: als Bariumsalz der einbasischen Oxysäure abgeschieden, war noch unrein; 3. flüchtige Säure: *β-Isonylensäure*, $C_9H_{16}O_2H$, wurde durch das *Calciumsalz*, $(C_9H_{15}O_2)_2Ca + 3H_2O$ (Nadeln), und durch das *Silbersalz*, $C_9H_{15}O_2Ag$ (flockig) nachgewiesen, konnte aber wegen der geringen Menge nicht selbst weiter untersucht werden. (A. **255**. 108—25. 9/12. [15/9.] 89. Straßburg. (Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

**Rudolph Fittig**, *Önanthol und Bernsteinsäure*. Önanthol (Önanthaldehyd), $C_7H_{14}O$, und Bernsteinsäure liefern als Kondensationsprod. *Hexylparakonsäure*,

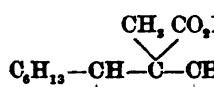


hinsichtlich welcher auf (A. **227**. 85) verwiesen wird. (A. **255**. 125. 9/12. [15/9.] 89. Straßburg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

**Rudolph Riechelmann**, *Önanthol und Brenzweinsäure*. Staubfein gepulvertes brenzweinsaures Natrium, Önanthol und Essigsäureanhydrid liefern bei ca. 20 stünd. Erhitzen auf 120—130° und bei Anwendung der Ingredienzien im Molekulargewichtsverhältnisse: *α-Methylhexylparakonsäure*:

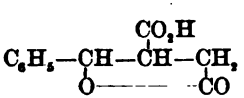


(F. 101,5°, farblose Blättchen aus Wasser- u. Schwefelkohlenstoff, glänzende Nadeln aus einem Gemische von Ä. und Lgr., nicht flüchtig mit Wasserdämpfen), und *β-Methylhexylparakonsäure*:



(F. 83°, aus Ä. und Lgr. in würfelähnlichen Krystallen). Die letztere, in sehr geringer Menge auftretende Säure wurde von der ersteren dadurch getrennt, daß zunächst die in W. unl. Calciumsalze dargestellt wurden, nach deren Zersetzung durch Salzsäure beide in festem Zustande erhalten wurden; aus der Lsg. in einer Mischung von Ä. und Lgr. krystallisiert die $\alpha$-Säure in Nadeln, die $\beta$-Säure in würfelähnlichen Krystallen, welche dann mechanisch voneinander getrennt werden. Beide Säuren liefern analog den übrigen Laktonsäuren (R. FITTIG) Salze der einbasischen Laktonsäuren und Salze der zweibasischen Oxysäuren (der Methylhexylitamalsäuren). Bei der Destillation spaltet sich die $\alpha$-Methylparakonsäure zum Teil in den Kohlenwasserstoff *Decylen* (*Hexylbutylen*), $C_{10}H_{20}$ (K. 160°), und Kohlensäure, zum Teil in Brenzweinsäure (oder vielmehr deren Anhydrid) und Önanthol, d. in die Körper, aus welchen sie durch Synthese entsteht. Die Destillation der $\beta$-Säure konnte wegen der geringen Menge nicht ausgeführt werden. (A. **255**. 126—42. 9/12. [15/9.] 89. Straßburg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

**Rudolph Fittig**, *Benzaldehyd und Bernsteinsäure*. Die *Phenylparakonsäure* (A. **216**. 97 und **227**. 242),



schmilzt in Übereinstimmung mit JAYNE's Beobachtungen als krystallisierte Verb. $4(C_{11}H_{10}O_4) + H_2O$, bei 99°; wird dieselbe dagegen vorsichtig entwässert, so daſs während dieser Operation kein Schmelzen eintritt, so erhöht sich der F. auf 121°, worauf die gleiche Probe nach dem Abkühlen bei 106° wieder flüssig wird. Setzt man zu letzterer flüssigen Probe, welche selbst auf 115° erhitzt werden kann, ein Körnchen der nicht geschmolzenen Säure, so erstarrt dieselbe bei dieser Temperatur und wird erst bei 121° wieder flüssig. Nach abermaligem Abkühlen schm. die gleiche Probe wieder bei 106°, — ein Verhalten, welches den früher zu niedrig gefundenen F. der entwässerten Säure erklärt. (A. **255**. 142—144. 9/12. [15/9.] 89. Straſsburg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

**W. W. Markownikow**, *Tetrilendicarbonsäuren*. Das gemischte Acetoanhydrid der Tetrilendicarbonsäure zerfällt bei der Destillation in die Anhydride der Essigsäure und Tetrilendicarbonsäure, wobei letzteres wieder in ein neues Anhydrid übergeht. Die Säure aus dem neuen Anhydrid unterscheidet sich von der ursprünglichen durch einen niedrigeren K. Die Isomerie der beiden Säuren, $C_4H_6(COOH)_2$, zeigt eine vollständige Analogie mit der Isomerie der Itakon- und der Citrakonsäure und mit der der disubstituierten symmetrischen Bernsteinsäuren. Die höher schm. Säure geht in das Anhydrid der niedriger schm. Säure über. Bis jetzt ist es aber noch nicht gelungen, an der niedrig schm. Säure durch Erwärmen mit HCl den entgegengesetzten Übergang zu konstatieren, wie dies bei den symmetrischen disubstituierten Bernsteinsäuren geschehen ist. Die erste Tetrilendicarbonsäure ist ein p-Substitutionsprod. des Tetramethylens, während die niedrig schm. Säure eine o-Säure ist. Aus dem $\alpha$-Brombuttersäureester erhielt Vf. zwei Säuren, eine sirupartige und eine krystallinische. Letztere ist aller Wahrscheinlichkeit nach die symmetrische Dimethyltetrilendicarbonsäure. (8. Kongreſs russ. Naturf. u. Ärzte in Petersburg. [2./14. Jan.*] ChZ. **14**. 126. 29/1.) SACHSSE.

**Charles Combes**, *Über den Matezit und die Matezodambose*. GIRARD hat (**73**. 774) aus dem Kautschuk von Madagaskar einen zuckerartigen Stoff erhalten, welchen er Matezit genannt hat. Bei der Behandlung mit Jodwasserstoff zerfiel diese Substanz in Jodmethyl und einen mit der Glykose isomeren Zucker, die Matezodambose. Seit einiger Zeit findet man in dem Handel unter dem Namen Pinit einen Zucker, welcher aus dem Safte von Pinus lambertiana stammen soll. MAQUENNE nennt (**90**. I. 112) diesen Körper $\beta$-Pinit, um ihn von dem Pinit von BERTHELOT zu unterscheiden. Der ganze Unterschied zwischen den beiden Piniten besteht indes nur in einer geringen Differenz der Rotationsvermögen, und wahrscheinlich müssen daher beide Pinite vereinigt werden. Vf. hat nun die physikalischen Konstanten des Matezits aus Kautschuk aufs neue bestimmt und sie mit denen des $\beta$-Pinits verglichen. Hiernach sind nicht allein die genannten beiden Stoffe identisch, sondern auch die aus ihnen hervorgehenden Matezodambose und $\beta$-Inosit, wie folgende Nebeneinanderstellung zeigt:

| | Matezit | $\beta$-Pinit | Matezodambose | $\beta$-Inosit |
|---|---|---|---|---|
| F | 187° | 186,5° | 246° | 246° |
| $\alpha_D$ | 66° | 65,7° | 67,6° | 68,4° |

Auch die übrigen Eigenschaften des Matezits und der Matezodambose stimmen mit denen des $\beta$-Pinits, bez. $\beta$-Inosits vollständig überein. (Cr. **110**. 46—47. [6/1.*].) SACHSSE.

**Aimé Girard**, *Rotationsvermögen des Matezits und der Matezodambose*. Vf. kommt auf diese von ihm früher (**73**. 774) entdeckten Substanzen ebenfalls zurück und teilt mit, daſs die von ihm bei seiner ersten Mitteilung gemachten Angaben über das Rotationsvermögen beider Substanzen auf einem Druck- oder Schreibfehler beruhen. Seine damaligen Tagebücher weisen, richtig berechnet, für Matezit + 65,2°,

für Matezodambose + 65,4° nach (statt + 79° und + 6°, wie früher angegeben). Die geringen, dem Vf. noch zur Verfügung stehenden Mengen beider Präparate hat derselbe zu erneuten Bestimmungen mit den verbesserten Instrumenten der Jetztzeit benutzt und für Matezit und Matezodambose übereinstimmend $\alpha_D = +64,7°$ gefunden (s. vorstehende Mitteilung von Combes). (Cr. **110**. 84—86. [13/1.*].) Sachsse.

**Maquenne** und **Ch. Tanret**, *Über einen neuen Inosit, den Racemo-Inosit.* Vf. haben neuerdings jeder für sich (**90**. I. 112. 157. 315) gefunden, dafs der Pinit und der Quebrachit sich durch Jodwasserstoffsäure in Jodmethyl und aktive Inosite spalten. Der Pinit giebt einen rechtsdrehenden Inosit, der Quebrachit einen linksdrehenden. Vf. haben nun untersucht, ob zwischen diesen beiden Inositen ähnliche Beziehungen bestünden, wie zwischen der Rechts- und Linksweinsäure, und sind so zu einem neuen inaktiven Inosit gelangt, den sie als Racemo-Inosit bezeichnen, mit Anspielung auf die bekannten Verhältnisse zwischen Rechts- und Linksweinsäure zur Traubensäure. Zunächst geben die Vf. die Eigenschaften ihrer beiden Inosite. Das Rotationsvermögen derselben im wasserfreien Zustande ist + oder — 65°, ohne Birotation. Die Gleichheit der Rotation findet sich auch in den beiderseitigen Acetylderivaten. $\alpha_D = +9,75$ für das Derivat des Rechtsinosits, — 10° für das des Linksinosits. Beide sind amorph, erweichen in Handwärme und schm. gleichzeitig bei + 247°. Die Benzoylderivate beider Inosite krystallisieren in glänzenden Nadeln und schm. bei 252°. Beide Inosite krystallisieren aus W. mit 2 Mol. $H_2O$, indes kann der Rechtsinosit aus kaltem W. auch wasserfrei krystallisieren, was für den Linksinosit noch nicht beobachtet wurde. Löslichkeitsverhältnisse und Rkk. beider Inosite sind gleich. Mit W. krystallisiert zeigen die Inosite rhomboedrische Hemiëdrie.

Löst man 1 Teil jeden Inosits in 4 Teilen W., und mischt man die Lösungen, so scheiden sich bald Krystalle des Racemo-Inosits aus, dessen Eigenschaften ganz verschieden von denen seiner Komponenten und denen des gewöhnlichen Inosits sind. Derselbe ist ganz inaktiv und schm., ohne vorher zu erweichen, bei 253°. Aus seinen Lösungen scheidet sich derselbe nur in wasserfreien Krystallen ab. Seine Löslichkeit ist 10—15 mal geringer als die der aktiven Inosite. Mit Essigsäureanhydrid giebt der Racemo-Inosit einen krystallisierten Äther, welcher bei 111° schm., und mit Benzoylchlorid einen ebenfalls krystallisierenden und bei 217° schm. Äther. Der Racemo-Inosit ist also sicher eine neue Verb., und der gewöhnliche Inosit des Muskelfleisches etc. würde bei dieser Bezeichnungsweise der inaktiven Weinsäure entsprechen. (Cr. **110**. 86—88. [13/1.*].) Sachsse.

**Jōji Sakurai**, *Über die Molekularvolume aromatischer Verbindungen.* Wenn man der Berechnung des Molekularvolums aromatischer Verbb. die von Lothar Meyer oder von Löschmidt angenommenen Werte, C = 11 und H = 5 oder 3C = 3 × 14, 3C = 3 × 11, H = 3,5 zu Grunde legt, so gelangt man zu Zahlen, die für die Homologen des Benzols nicht zutreffen. Denn während Bzl. selbst ein abnorm niedriges Molekularvolum besitzt, steigt dasselbe mit dem Eintritt von $CH_2$ um den für die Fettkörper normalen Wert 22; deshalb kann dem Wasserstoff in der Seitenkette nicht der Wert 5 und noch weniger der Wert 3,5 zukommen. Auch wenn man diese Konstanten als nur für den Kern und nicht für die Seitenketten giltig ansieht, gelangt man zu Werten, die von den gefundenen erheblich abweichen. Von der Überlegung ausgehend, dafs der Ersatz von Wasserstoff im Benzol durch $CH_3$, $C_2H_5$ etc. dieselbe Volumzunahme bewirkt wie in gesättigten Körpern der Fettreihe, nimmt Vf. an, dafs C im Benzolkern den Wert 10,5, in den Seitenketten den normalen Wert 11, und dafs H immer den Wert 5,5 besitzt. Folgende Vergleichung der nach Löschmidt und der nach dem Vf. berechneten mit den beobachteten Werten ergiebt die Zulässigkeit von des Vf.'s Annahme:

| | | berechnet nach | | gefunden | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Vf. | Löschmidt | Kopp. | Schiff |
| Benzol | $C_6H_6$ | 96 | 96 | 95,8 | 95,97 |
| Toluol | $C_6H_5.CH_3$ | 118 | 114 | — | 117,97 |
| Xylol | $C_6H_4(CH_3)_2$ | 140 | 132 | — | 139,74 |
| Äthylbenzol | $C_6H_5.C_2H_5$ | 140 | 132 | — | 138,93 |
| Normalpropylbenzol | $C_6H_5.C_3H_7$ | 162 | 150 | — | 161,82 |
| p-Äthyltoluol | $C_6H_4CH_3.C_2H_5$ | 162 | 150 | — | 161,94 |
| Mesitylen | $C_6H_3(CH_3)_3$ | 162 | 150 | — | 162,41 |
| Cymol | $C_6H_4.CH_3.C_3H_7$ | 184 | 168 | 183,5 | 184,46 |
| Naphtalin | $C_{10}H_8$ | 149 | 147 oder 153 | 149,2 | — |

Auch für einige einfach konstituierte sauerstoffhaltige Verbb. gilt die Berechnung auf Grund der angenommenen Werte, wobei für Sauerstoff die Werte von Kopp 12,2, bezw. 7,8 in Ansatz kommen:

| | Phenol | Benzaldehyd | Benzoësäure | Benzoësäure-äthyläther | Benzylalkohol |
|---|---|---|---|---|---|
| Berechnet | 103,8 | 119,2 | 127,0 | 171,0 | 125,8 |
| Gefunden (Kopp) | 103,6 | 118,4 | 126,9 | 172,4—174,8 | 123,7 |

Für komplexere Verbb. ist eine Berechnung nicht immer zutreffend; das liegt aber daran, dafs hierbei die Bindungsverhältnisse eine wichtige Rolle spielen. Wie grofs dieselbe ist, sieht man an der Differenz zwischen den für die Isomeren p-Chlortoluol und Benzylchlorid gefundenen Werten 134,91 und 133,47. Wenn mit Hilfe der Werte von Löschmidt Kuhara (**89**. II. 186) für den Campher Zahlen gefunden hat, die mit den beobachteten sehr nahe übereinstimmen, so darf auf diese, vielleicht zufällige, Übereinstimmung kein Schlufs betreffs der Konstitution gezogen werden, solange unsere Kenntnisse über den Einfluſs der Bindungsverhältnisse auf das Molekularvolum noch keine genaueren sind. (ChR. **61**. 55—57.) Bodländer.

**M. J. Konowalow**, *Nonaphten*, $C_9H_{18}$. Dasselbe ist nach seinen physikalischen Eigenschaften mit dem *Hexahydropseudocumol* identisch. Auf die Identität weisen aber auch die chemischen Eigenschaften hin, so das Verhalten zu rauchender Schwefelsäure, zu Br bei Gegenwart von Aluminiumbromid und zu starker Salpetersäure. Mit schwacher Salpetersäure giebt das Nonaphten den Nitrokörper $C_9H_{15}NO_2$, welcher durch Reduktion in $C_9H_{15}NH_2$, eine mit dem Coniin isomere starke Base übergeführt wird. Mit bei 0° gesättigter HJ giebt das Nonaphten selbst beim Erwärmen auf 280—290° kein Nonan. (8. Kongrefs russ. Naturf. u. Ärzte in Petersburg; ChZ. **14**. 113. 25/1.) Sachsse.

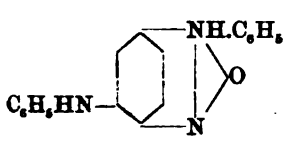
**J. N. Barsilowsky**, *Einwirkung von Benzaldehyd auf Axobenzol.* In Ggw. von Zinkchlorid entsteht hierbei das *Benzylidenbenzidin*, $C_7H_6.N.C_6H_4—C_6H_4.N.C_7H_6$. Sind aber keine W. entziehenden Substanzen zugegen, so erhält man eine Verb., deren Zus. und Struktur durch die Formel $O<\begin{matrix}NC_6H_4\\CHC_6H_5\end{matrix}$ ausgedrückt werden kann. Auf Grund dieser Daten zieht Vf. den Schlufs, dafs auch bei der Rk. zwischen Aldehyden und (aromatischen) Aminen der Aldehydsauerstoff auf die mit dem N verbundenen H-Atome einwirkt, infolge dessen Produkte entstehen, die durch weitere Umwandlung in Verbb. übergehen, welche Reste $NH_2$ enthalten. Die Menge der Reste ist oft ebenso grofs, wie die Summe dieser Reste, welche in den an der Rk. beteiligten Molekülen der Amine enthalten waren. (8. Kongrefs russ. Naturf. u. Ärzte in Petersburg. [2./14. Jan.*] ChZ. **14**. 125. 29/1.) Sachsse.

**H. Meyer**, *Über das Saccharin des Handels und dessen Zusammensetzung.* Zur Abscheidung des nicht süfsen Bestandteils des Handelssaccharins wurden 2 g desselben in 20 ccm W. mit einem Überschufs an Natronlauge gelöst; die Lsg. wurde mit Oxalsäure versetzt, der erhaltene krystallinische Nd. wurde, bis er keinen süfsen Geschmack

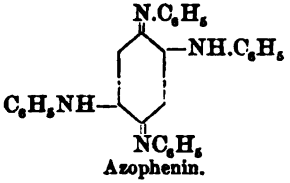
mehr zeigte, ausgewaschen und zwischen Filtrierpapier getrocknet. Die Titrierung gewogener Mengen mit Kali ergab ein Molekulargewicht von 200,8, (berechnet 201). — Bei wiederholtem Eindampfen von Saccharin mit 1%iger $H_2SO_4$ verliert dasselbe seinen süfsen Geschmack; Vf. will durch fernere Verss. feststellen, ob nicht auch die organischen Säuren in den Fruchtsäften einen ähnlichen Einfluſs ausüben. (Ned. Ph. **1890**. 33; ApZ. **5**. 28.) BODLÄNDER.

**A. Stift**, *Über das Verhalten des Fahlberg'schen Saccharins in alkoholischen Lösungen.* Je $^1/_4$ l 35%igen A. wurde mit 0,05, 0,1 u. 0,3 g Saccharin versetzt und teils in verstöpselten, teils in offenen Gefäfsen stehen gelassen. Nach $2^1/_2$ Monaten war in den offenen Gefäfsen mit 0,05 und 0,1 g Saccharin dasselbe weder durch den Geschmack, noch durch die Rk. von REMSEN nachzuweisen, und nach 6 Monaten war es auch in dem offenen Gefäfs mit 0,3 g Saccharin verschwunden. In den verschlossenen Gefäfsen hielt es sich unverändert. Qualitativ wurden in den Fll., aus denen das Saccharin verschwunden war, Salicylsäure und Benzoësäure nachgewiesen, und kleine Mengen einer flockigen Substanz hatten sich darin ausgeschieden. (ÖU. **18**. 608—9.) BODLÄNDER.

**Otto Fischer** und **Eduard Hepp**, *Untersuchungen über Nitrosobasen.* I. *Über p-Nitrosodiphenyl-m-phenylendiamin.* Über die von Vff. gefundenen allgemeinen Methoden der Bildung der aromatischen Nitrosobasen aus den Nitrosaminen und Nitrosophenolen (**87**. 860. 1351. **88**. 466. 468. 469. 1505) ist man sich jetzt vollkommen klar. Das *p-Nitrosodiphenyl-m-phenylendiamin:*

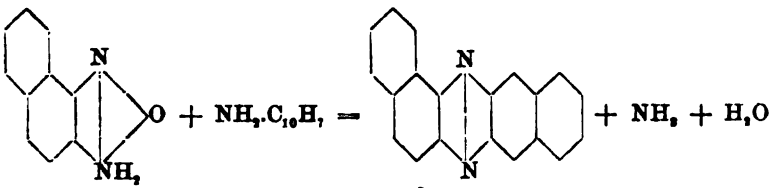



(braunrote Prismen mit blauem Oberflächenschimmer aus Bzl.), erhält man aus Diphenyl-m-phenylendiamin (CALM), und Amylnitrit unter Zusatz von alkoholischer Salzsäure zur alkohol-ätherischen Lsg. Das zunächst entstehende Hydrochlorat (rote Nadeln) wird zur Gewinnung der Base mit Ammoniak und W. versetzt. Diese Base, welche ein Analogon zu dem Nitrosodiphenylamin (**88**. 281) bildet, wird durch Zinn und Salzsäure in alkoh. Lsg. zur *Amidobase* (F. 107°, farblose, wollige Nadeln) reduziert und liefert beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin (1 Teil) und Anilin (2—3 Teile) auf 110° *Azophenin* unter Abspaltung von Ammoniak und Wasser:



Azophenin.

Entsprechend dem Naphtophenazin entsteht aus Nitroso-$\beta$-Naphtylamin und $\alpha$-Naphtylamin unter Zusatz von salzsaurem $\alpha$-Naphtylamin bei 100—110° das bekannte, bei 275° schm. *$\alpha$-$\beta$-Naphtazin* nach folgender Rk.:

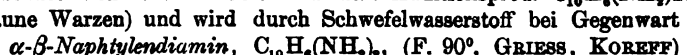


$\alpha\beta$-Naphtazin.

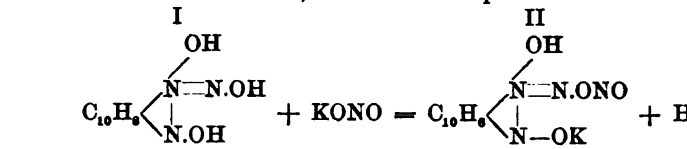
(A. **255**. 144—147. 9/12. [9/8.] 89. Erlangen. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

**Arthur Harden**, *Über das $\beta$-Nitroso-$\alpha$-naphtylamin.* Beim Erhitzen ($^1/_2$ Stunde) von $\beta$-Nitroso-$\alpha$-naphtol (10 g), Salmiak (20 g) und Ammoniumacetat (50 g), (die Schmelze stets durch Zusatz von Ammoniumcarbonat alkalisch gehalten), entsteht das *$\beta$-Nitroso-$\alpha$-naphtylamin*, $C_{10}H_6(NH_2)NO$, (cantharidengrüne Prismen, zu einem roten Pulver zerreibbar), nach folgender Rk.:

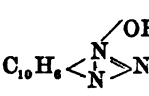
Diese Base zersetzt sich leicht in saurer Lsg. unter Abspaltung von Ammoniak und Rückbildung von Nitrosonaphtol, löst sich leicht in Säuren zu Salzen unter Addition von einem Molekül Säure (z. B. salzs. Salz, $C_{10}H_6(NH_2)$ NO.HCl, rote Nadeln), verbindet sich mit Ätznatron zu dem Additionsprod. $C_{10}H_6(NH_2)NO.NaHO$ (hellbraune Warzen) und wird durch Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Ammoniak zu *α-β-Naphtylendiamin*, $C_{10}H_6(NH_2)_2$, (F. 90°, GRIESS, KOREFF) reduziert. Mit Hydroxylamin bildet die Base unter Abspaltung von Ammoniak: *o-Naphtylendioxim*:



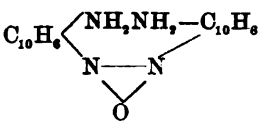
welches bei 149° schmilzt und mit dem von GOLDSCHMIDT u. SCHMID (B. **17**. 2067) erhaltenen Körper identisch ist. Ferricyankalium oxydiert die Base zu *o-Naphtylendioximanhydrid* (F. 78°), $C_{10}H_6<^{N}_{N}>O$. Salpetrige Säure wirkt auf die Base wahrscheinlich so, daſs zunächst der Körper (I) entsteht, mit welchem dann ein zweites Kaliumnitritmolekül in Rk. tritt, so daſs der Körper II resultiert:



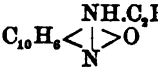
Dieses Kaliumsalz II (Nadeln, bezw. Blättchen) verpufft bei 250° und zersetzt sich beim Kochen mit konz. Säuren unter Abspaltung von salpetriger Säure und Stickstoff und Bildung von β-Nitroso-α-naphtol. Beim Behandeln des Kaliumsalzes mit verdünnten Säuren in der Kälte wird das Kalium durch Wasserstoff ersetzt und so ein Körper erhalten, welcher bei 111°, bezw. schon beim längeren Erhitzen auf 90° heftig verpufft; wird dagegen das Salz mit verdünnten Säuren in der Wärme behandelt, so spaltet sich Salpetersäure ab, und es bildet sich der Körper:



(F. 212—215°, Nadeln), welcher gegen Säuren sehr beständig ist, sich leicht in Alkalien löst und unter Addition Salze bildet. Phenylhydrazin wirkt in der Kälte auf die Base als Reduktionsmittel, indem *Axoxy-β-naphtylamin*:



(F. 121—122°, rote Nadeln) entsteht; in der Wärme dagegen entwickelt sich hierbei Stickstoff, u. es resultiert *α-Phenyl-o-naphtylendiamin*, $C_{10}H_6(NH_2)NHC_6H_5$, (F. 161°, farblose Nadeln). — β-Nitroso-α-naphtol mit essigsaurem Äthylamin (5 Teile) u. salzsaures Äthylamin (2 Teile) unter Zusatz von kohlensaurem Äthylamin erhitzt, liefert *β-Nitroso-α-äthylnaphtylamin*:



(F. 95°, grüne Blättchen aus A.) Beim Erhitzen mit Anilin entsteht aus dem β-Nitroso-α-naphtol das *β-Naphtochinondianilid* (F. 181°) von ZINCKE. (A. **255**. 148—62. 9/12. [9/8.] 89. Erlangen. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

**A. Stschukarew**, *Verhalten des rechtsdrehenden Terpens aus russischem Terpentinöl zu Brom.* Titriert man mit einer Lsg. von Br in Chlf. und Chlorkohlenstoff Lösungen des rechtsdrehenden Pinens, so erhält man je nachdem verschiedene Resultate. Bei vorsichtigem Zugieſsen von Br und sofortigem Zurücktitrieren des zugegossenen Überschusses entspricht die Menge des sich mit dem KW-stoff verbindenden Br sehr nahe 2 Atomen des letzteren. Wird dagegen alles Br (d. h. auf 1 Mol.

$C_{10}H_{16}$ 4 Bromatome) auf einmal zugegossen, so werden 4 Atome Br addiert. Hieraus schliefst Vf., entgegen der allgemeinherrschenden Ansicht, aber in Übereinstimmung mit TILDEN, dafs die Pinene vierwertige KW-stoffe sind. (8. Kongrefs russ. Naturf. u. Ärzte in Petersburg. [2/14. Jan.*]; ChZ. **14**. 126. 29/1.) SACHSSE.

**A. Stschukarew**, *Reduktion von Terpinderivaten.* In der Absicht, eine Methode zur Darstellung des Naphtens, $C_{10}H_{20}$, aus dem Terpin, $C_{10}H_{18}$, zu finden, wurden Lagg. des Jodürs, $C_{10}H_{18}J_2$, der Reduktion unterworfen. Die Resultate fielen jedoch negativ aus. Der durch Erwärmen von Terpin mit HJ nicht über 210° erhaltene KW-stoff, $C_{10}H_{20}$, erwies sich als verschieden von dem KW-stoffe, den BAEYER und ORLOW in Händen hatten, aber identisch, wenigstens dem K. und D. nach, mit dem Naphten, das aus Menthol erhalten wird. (8. Kongrefs russ. Naturf. u. Ärzte in Petersburg. [2/14. Jan.*]; ChZ. **14**. 126. 29/1.) SACHSSE.

**A. M. Berkenheim**, *Menthol.* Das Ziel der Unters. war, von dem Menthol, $C_{10}H_{20}$, zu den Naphtenen, $C_nH_{2n}$, überzugehen. Beim Einbringen von Menthol in PAe. mit Phosphorpentachlorid erhielt Vf. ein Chlorid, $C_{10}H_{19}Cl$, das bei 209,5—210,5° sd. und die Eigenschaft der Naphtenchloride besafs. Weder durch Zn und HCl, noch durch Zinkstaub und Essigsäure liefs es sich hydrogenisieren. Bei längerem Erwärmen mit HJ auf 200° gab Menthol einen KW-stoff, $C_{10}H_{20}$, welcher die Eigenschaften der Naphtene zeigte. Er sd. bei 168,5—170° und hatte ein $D_{15}$ 0,790. Beim Titrieren mit Br in Chloroformlösung addiert das Menthen, $C_{10}H_{18}$, nur zwei Bromatome. Das Chlorid, $C_{10}H_{19}Cl$, das durch Chlorieren des KW-stoffs, $C_{10}H_{20}$, erhalten worden war, nähert sich in seinen Eigenschaften dem aus Menthol dargestellten Chloride. Aus dem Menthon erhielt Vf. bei Einw. von $PCl_5$ ein Gemisch der beiden Cloride, $C_{10}H_{18}Cl_2$ und $C_{10}H_{17}Cl$. (8. Kongrefs russ. Naturf. u. Ärzte in Petersburg. [2/14. Jan.*]; ChZ. **14**. 125. 29/1.) SACHSSE.

**P. A. Latschinow**, *Über Tiliacin.* Dasselbe ist ein neues, aus Lindenblättern darstellbares Glykosid, welches in Glykose und Tiliaretin zerfällt. Letzteres zerfällt wieder in Anissäure und andere nicht näher untersuchte Prodd. Die Blätter von Cirsium arvense enthalten, wie es scheint, dasselbe Glykosid Tiliacin, während das Glykosid aus den Blättern von Phlox paniculata sich sowohl vom Tiliacin als auch vom Hesperidin unterscheidet. (8. Kongrefs russ. Naturf. u. Ärzte in Petersburg. [2/14. Jan.*]; ChZ. **14**. 126. 29/1.) SACHSSE.

**Édouard Heckel**, *Über Verwendung und Umwandlung einiger Alkaloide in den Samenkörnern während der Keimung.* Die ersten Verss. betreffen das Verhalten des Caffeïns in den Samen von Sterculia acuminata. Die Cotyledonen der Keimpflanze ergrünen und nehmen an Volum zu. Sie bleiben bis zum dritten Jahre nach der Keimung an der Pflanze, wo sie absterben. Nach den Beobachtungen des Vf. verschwindet das in den Cotyledonen reichlich enthaltene Caffeïn nach und nach, und dafür tritt Chlorophyll und salpetersaures Kali auf. Die Alkaloide von Strychnos nux-vomica und Datura stramonium verschwinden bei der Keimung sehr rasch. Auch das Eserin in Physostygma venenosum wird bei der Keimung verbraucht. (Cr. **110**. 88—90. [13/1.*].) SACHSSE.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

**A. Fernbach**, *Über die Bestimmung der Verzuckerung (Invertins).* Für die Diastase ist von KJELDAHL nachgewiesen worden, dafs schwache Änderungen in der sauern oder alkal. Rk. des Malzextraktes bedeutende Veränderungen der Wirksamkeit auf die Stärke verursachen. Vf. hat die gleiche Frage beim Invertin, in Verb. mit dem Einflusse des Lichtes und des Sauerstoffes geprüft. Um das invertierende Ferment zu erhalten, wurde die Nährlsg. einer voll entwickelten Kultur von Asper-

gillus niger ersetzt durch Zuckerw. oder durch reines W. Die dabei erhaltene Fl. von grofser Wirksamkeit wurde durch Porzellan filtriert. Die Invertierungsversuche wurden bei 56° und bei einstündiger Dauer ausgeführt. Bei abgestuftem Zusatz kleiner Mengen verd. Sodalsg. zur ursprünglich schwach sauer reagierenden Zuckerlsg. (Oxalsäure) wurde eine entsprechende allmähliche Verminderung der invertierenden Wirk. konstatiert. Gleiche Mengen des Ferments können deshalb unter scheinbar gleichen Bedingungen möglicherweise sehr ungleiche Quantitäten von Zucker invertieren, wenn nämlich die Rk. sich ändert. Schon durch die Entwickelung von Mikroorganismen, welche die Rk. ändern, können auf diese Weise Unterschiede entstehen. Sauerstoff vermindert ebenfalls die Wirksamkeit des Fermentes, aber nur in alkal. Lsg.; in neutraler oder schwach alkal. Lsg. ist dieser Einfluſs nur gering, in saurer nicht vorhanden. Sonnenlicht besitzt auf das Ferment im Vakuum keine Einw.; Luftzutritt bewirkt Oxydation und begünstigt die Vernichtung der Wirk. Die saure Rk. wirkt im dunklen Raume der Oxydation entgegen und befördert diese bei Einw. des Lichtes. (AIP. 1889. 473; CBk. **6**. 668—69.) PROSKAUER.

**B. Lintner**, *Die Entwickelung und praktische Bedeutung der Hefeforschung.* (Schluſs von **90**. I. 89). Der erste Versuch, die rein kultivierte Hefe im Brauereibetrieb zu verwenden, wurde 1884 in der Brauerei Alt-Carlsberg gemacht. Kurz zuvor hatte HANSEN gefunden, daſs von den Hefearten nur eine einzige ein normales Bier von gutem Geschmack und Geruch zu erzeugen imstande wäre. Die Gärungen mit den anderen Arten ergaben entweder hefetrübe oder intensiv bittere Biere. Man konnte daher nur von der Einführung der rein kultivierten Hefe in die Brauerei erwarten, daſs Unzuträglichten, wie sie oft eintreten, vermieden werden können. Zugleich hatte HANSEN und KÜHNE einen Reinzuchtapparat konstruiert. Um reine Hefe zu züchten, verfährt man wie folgt: Von der Hefe wird eine Spur in etwas keimfreie Würze übertragen; während der Gärung verteilt man einen mit ausgeglühtem Platindraht aus der Fl. herausgenommenen Tropfen in sterilem W., von dem wiederum ein Tropfen zur mkr. Zählung der Hefezellen entnommen wird. Je nach der Zahl bringt man einen gröſseren oder kleineren eben solchen Tropfen auf ein keimfreies Deckgläschen in einen Tropfen verflüssigter Würzegelatine und durchmustert ihn (als hängenden Tropfen) unterm Mikroskop, bezeichnet die Stellen, wo Hefezellen sind, läſst sie im Brütschrank sich entwickeln und impft, indem man die Hefezellen mit der ausgeglühten Platinnadel herausfischt, damit keimfreie Nährgelatine. Wenn die Impfstellen sich zu Kolonien entwickelt haben, wird wieder davon etwas entnommen und in Kulturkölbchen mit keimfreier Würze übertragen, welche schon nach 4—5 Tagen vollkommen in Gärung sich befindet. Von dieser Würze werden immer gröſsere Mengen Würze wieder geimpft; und schlieſslich bringt man solche gärende Würze in Kupferkolben mit zwei Tuben mit 60—70 l steriler Würze zusammen, in der sich die Hefe absetzt. Das Sterilisieren der Würze wird durch Kochen derselben in mit Watte verschlossenen Kulturkolben ausgeführt. — Um Anstellhefe für den Betrieb in genügender Menge zu erhalten, dient der Reinzuchtapparat, welchen Vf. konstruiert hat. *A* (Fig. 43 n. Seite) ist ein kupferner, innen verzinnter Cylinder von 80—90 l Inhalt, welcher zu beiden Seiten ca. 7 cm lange Stutzen *a* und *b* trägt. Der Stutzen *a* ist mit einem Durchlüftungsrohr versehen, an dessen äuſserem Ende ein wulstartiger Ring sich befindet, der den Stutzen lose verschlieſst. Ein Gummischlauch ($a_1$ verbindet beide. $a_2$, $b_1$, $b_2$ sind Gummischläuche, *d* ein Luftfilter. Der Apparat wird mit dem Kupferkolben, der oben erwähnt ist, in Verb. gebracht. Letzterer ist mit einer WULFF'schen Flasche u. einem Saugapparat keimdicht verbunden. Die Würze wird in *A* durch Erhitzen steril gemacht, man läſst auf 15—20° R. erkalten, läſst aus *A* nach dem Kupferkolben ca. 1—1½ l Würze flieſsen und gieſst hierauf sie nach *A* zurück. Das Durchlüften geschieht, indem man mit der Wasserstrahlpumpe Luft durch *d* saugt. Die in *A* befindliche Hefe wird nach Abgieſsen

des Bieres mittels keimfreien W. entnommen. Für Großbetriebe verwendet man zweckmäßig den Apparat von HANSEN u. KÜHNE, der in der Abhandlung an einer

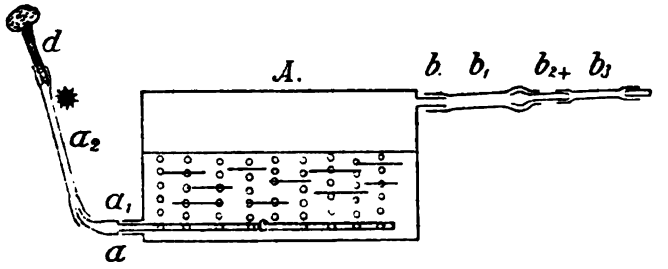



Fig. 43.

Zeichnung beschrieben wird. (ZSp. **12**. 368—69. 25/12. 89. Berlin.) PROSKAUER.

**L. Adametz**, *Über einen Erreger der schleimigen Milch.* Durch SCHMIDT-MÜHLHEIM ist zuerst die Ansteckungsfähigkeit der schleimigen Milch dargethan worden; LÖFFLER züchtete später einen Spaltpilz, der in tieferen Schichten steriler Milch eine schleimige Substanz erzeugte. Vf. suchte die Frage zu entscheiden, auf welche Weise Bakterien, welche die Milch schleimig machen, in dieselbe gelangen. Unter den Bakterienarten, welche sich im W. des Liesing- und Petersbaches bei Wien befanden, waren auch solche, welche sterilisierte Milch fadenziehend machten. Es sind außerordentlich kurze Stäbchen, die auf allen bekannten Nährsubstraten gedeihen und besonders auf mit glycerinhaltiger Peptongelatine hergestellten Platten charakteristische Kolonien bilden. Sie sind mehr oder weniger mit zackiger Kontur umgeben und bestehen aus einer dünnen, weißlich durchschimmernden Schleimmasse, mit prachtvollem Farbenspiel. In einer Milch, welche durch einen solchen Bacillus fadenziehend gemacht worden war, waren alle Fettkügelchen verschwunden, d. h. sie waren aus dem Zustand der Emulsion in den der Lsg. übergegangen. Impft man nicht sterilisierte Milch mit diesem Bacillus und läßt 24 Stunden bei 14—16° stehen, so besitzt der abgeschiedene Rahm fadenziehende Eigenschaften, während das Serum noch nahezu normal erscheint. Die Erklärung dieses Umstandes liegt in dem Sauerstoffbedürfnis des Spaltpilzes. In der Praxis macht sich das Übel der fadenziehenden Milch in ganz gleicher Weise bemerkbar. — Die die fadenziehende Eigenschaft verleihende Substanz scheint im Zustande der Quellung vorhanden zu sein; keineswegs kann man aber von einer schleimigen Gärung sprechen. Sie bildet sich vorzüglich dort, wo der Pilz sich üppig vermehrt, z. B. in einer mit Nährsalzen versehenen Peptonlsg. Vf. nennt den Bacillus *„Bac. lactis viscosus"*; derselbe ist nicht identisch mit den von SCHMIDT-MÜHLHEIM beobachteten Kokken. Der Bac. lact. visc. scheint eine große Verbreitung zu haben, vornehmlich im W. sich vorzufinden und von da aus in die Milch zu gelangen. Auch durch das Futter nasser u. sumpfiger Wiesen kann er in die Stallluft u. von da in die Milch kommen. (MZ. **18**. 941—43. [1/11. 89.] Wien. PROSKAUER.

**H. Weigmann**, *Der Organismus der sogenannten langen Wei.* Als Ursache des Langwerdens oder Fadenziehens der Molke hat Vf. einen Mikrokokkus gefunden. Derselbe tritt meist als Diplokokkus auf, mitunter auch in Kettenform, gedeiht am besten zwischen 30—40°, macht aber schon bei 25° die Milch verhältnismäßig rasch fadenziehend. Bei 14° geht diese Veränderung am langsamsten vor sich. Der Mikrokokkus wächst nicht auf Fleisch- und Milchpeptongelatine, nur in sehr kleinen Kolonien auf Plattenkulturen der letzteren und nicht auf der Oberfläche derselben. Es ist noch nicht festgestellt, ob er ohne Sauerstoff zu leben vermag. Neben der fadenziehenden Eigenschaft nimmt die Milch sauere Reaktion an und erscheint ge-

ronnen. Bei niederer Temperatur scheint sich verhältnismäſsig mehr fadenziehende Substanz zu bilden, dagegen weniger Säure als bei höherer Temperatur. Die Säure scheint Milchsäure zu sein. Ob die schleimige Substanz umgewandeltes Eiweiſs ist, hat noch nicht festgestellt werden können; der Schleim ist in kaltem Wasser wenig löslich, in warmem Wasser besser löslich, bezw. quellbar. Die Eigenschaft, die Milch fadenziehend zu machen, kommt mehreren Bakterien zu. (MZ. 18. 982—83. Kiel. Landw. Vers.-Stat.) PROSKAUER.

**S. Kitasato**, *Über den Tetanusbacillus.* Vf. giebt eine ausführliche Beschreibung seiner bereits früher referierten Verss. (89. II. 600) über den Tetanuserreger. Dieser anaërobe Bacillus ist der spez. Bacillus des Tetanus, und zwar ist er der Erreger des menschlichen Tetanus und des Impftetanus und identisch mit dem zuerst von NICOLAIER beschriebenen, später von ROSENBACH u. a. bestätigten Bacillus. Er kommt im Wundeiter tetanischer Menschen und Versuchstiere vor, bildet schon im Eiter Sporen, erscheint jedoch häufig, wenn der Eiter frühzeitig untersucht wird, als sporenfreies Stäbchen. Man kann die Bacillen aus dem Eiter der tetanischen Kranken oder Tiere künstlich rein züchten, und von diesen Reinkulturen aus die Tiere wieder tetanisch machen. Die unter einander abweichenden Angaben über die Ätiologie des Tetanus, und namentlich über das Aussehen der dabei beobachteten Bakterien finden darin ihre Erklärung, daſs der Tetanus in verschiedenen Stadien zur Unters. gekommen war. Je schneller die Kranken oder Tiere zu Grunde gehen, um so seltener bilden die Bacillen im Eiter ihre Sporen. Die Bacillen an und für sich fehlen aber niemals. Man kann aus dem sporenfreien tetanischen Eiter jedesmal sporenbildende Tetanusbacillen künstlich kultivieren. Die Sporen erhalten ihre Virulenz noch nach Monaten, sie sind widerstandsfähig gegen Temperaturen von 80° auch im feuchten Zustande. Sporen, welche, mit Erde bedeckt, im Dampfapparate zehn Stunden lang sich befunden hatten, waren noch nicht abgetötet worden. 5%ige Carbolsäure tötet sie erst nach 15 Stunden, dieselbe Carbolsäure mit 0,5% HCl schon nach zwei Stunden, Sublimat (1‰) nach drei Stunden, Sublimat mit 0,5% HCl nach 30 Minuten. Chlf. vernichtet sie selbst nach zwei Tagen noch nicht. (ZH. 7. 225—34. Berlin. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

**S. Kitasato**, *Die negative Indolreaktion der Typhusbacillen im Gegensatz zu anderen ähnlichen Bacillenarten.* Um Typhusbacillen von anderen ihnen ähnlichen Bacillen und namentlich solchen, welche im Wasser vorkommen, zu differenzieren, suchte Vf. zu ermitteln, ob es vielleicht irgend eine Säure oder ein Alkali oder einen bestimmten Wärmegrad gebe, gegen welche die ersteren widerstandsfähiger sind, als die letzteren. Verschiedene aus Kot, Brunnen-, Fluſs- und Kanalwasser isolierte Bacillen zeigten gegen verschiedene Säuren anorganischer und organischer Natur, sowie gegen Alkalien eine gröſsere oder ebenso groſse Widerstandsfähigkeit als die Typhusbacillen. Bei Luftabschluſs unter Wasserstoff oder $CO_2$ gedeihen alle gleich gut. Auch das von MARPMANN zur Unterscheidung empfohlene Phloxinrot (88. 1391) ist hierzu nicht brauchbar. Werden die Bouillonkulturen der genannten Bacillen nach SALKOWSKY (88. 123) behandelt, so bleiben die Kulturen des Typhusbacillus allein ungefärbt, während die anderen rosarote Färbungen geben. Man setzt zu 10 ccm einer peptonhaltigen alkal. Bouillonkultur der zu unters. Bakterien, welche 24 Stunden lang bei Brüttemperatur gestanden hat, 1 ccm einer Lsg. von reinem Kaliumnitrit, welche 0,02 in 100 ccm enthält und dann einige Tropfen konz. $H_2SO_4$ so tritt bei Ggw. von Indol die rosa oder tiefrote Färbung ein. Verss. von KUMAGAWA zeigten, daſs die Typhusbacillen in Bouillonkultur in der That kein Indol (auch nicht Skatol) produzieren. Die Indolrkk. gaben u. a. auch die gewöhnlich in Milch enthaltenen, auf der Gelatineplatte wie Typhusbacillen wachsenden Milchsäurebacillen; es ist daher empfehlenswert, im Falle Milch typhusverdächtig erscheint, in einer Bouillonkultur von isolierten Bacillen diese Rk. anzuwenden. Die

negative Indolrk. der Typhusbacillen ist aber keine bessere Methode, als die Züchtung auf Kartoffeln, um diese Bacillen nachzuweisen, sie kann aber wohl zur Unterstützung der alten Methode von Wichtigkeit werden. (ZH. 7. 516—20. Berlin. Hyg. Inst.) Prosk.

**Johannes Petruschky**. *Bakterio-chemische Untersuchungen. I. Farbenreaktion bakterieller Stoffwechselprodukte auf Lackmus als Beitrag zur Charakteristik und als Mittel zur Unterscheidung von Bakterienarten.* Vf. hat seine Verss. mit Milchserum als Nährboden angestellt, um die alkali-, bez. säurebildende Kraft einzelner Bakterienarten festzustellen. Ganz frische Milch wird mittels HCl vom Caseïn befreit, filtriert, das Filtrat genau neutralisiert und sterilisiert. Da hierbei noch Caseïn ausfällt, so muſs man den Nd. sich setzen lassen und die Fl. abhebern. Die Molke muſs steril und völlig wasserhell sein. Die Darstellung der Lackmuslsg. geschah nach der Vorschrift von Hoppe-Seyler und E. Fleischer. 100 ccm Molke werden mit 5 ccm der sterilisierten Lackmuslsg. versetzt; die Lsg. muſs den neutralvioletten Farbenton und auf tropfenweisen Zusatz von $^1/_{10}$ normaler Natronlauge, bezw. Salzsäure einen stufenweise erfolgenden Umschlag der Nüancierung zeigen. Auf diese Weise kann man sich von vornherein eine Farbenskala anfertigen, welche auf die säureentwickelnden Eigenschaften der Bakterien einen Rückschluſs gestattet. Die Kulturen werden in Reagiergläschen ausgeführt. Das Maximum der Reaktionsänderung ist bei vielen Bakterien schon nach 3—5 Tagen erreicht, doch empfiehlt sich eine Dauer von 10 Tagen. Bei vielen Bakterien ist die chemische Leistung so groſs, daſs die gebildete Säure, bez. die Alkalinität direkt zurücktitriert werden kann.

II. *Die Anwendung der Lackmusreaktion zur Differenzierung des Typhusbacillus von ähnlichen Bakterienarten.* Hierzu wurde ein aus abnorm schmeckendem Biere isolierter Bacillus, welcher in Gelatinekulturen dem Typhusbacillen sehr ähnlich sieht, benutzt. Dieser Bierbacillus erzeugt starke Alkalinität (8 ccm $^1/_{10}$-Normal-HCl für 100 Molke = 8%), während der Typhusbacillus säurebildend (= 2—3% N. Natronlauge) wirkt. Zu den typhusähnlichen Säurebildnern gehört der Emmerich'sche Bacillus und zwei Bacillen aus pleuristischem Biere. Ersterer erforderte 7—8%, von den letzteren beiden der eine ($\alpha$) 12—13, der andere ($\beta$) sogar 17% $^1/_{10}$-Natronlauge. Sie sind also vom Typhusbacillus unterschieden hinsichtlich der Quantität Säure, welche sie produzieren. Dem Typhusbacillus nahestehend wurden gefunden, Tetragenus Koch mit einer 1—2%, Pneumonie Friedl. und Bac. crassus sputigenus (Kreibohm) mit 3—4% $^1/_{10}$-Normal-Alkali verbrauchenden Acidität.

III. *Zur Trinkwasseruntersuchung.* Der Gedanke, daſs der vorhin erwähnte Alkalibildner aus Bier aus dem zum Spülen der Gefäſse benutzten Wasser stamme, hat den Vf. veranlaſst, das Göttinger Leitungs- und Brunnenwasser bakteriologisch zu untersuchen. Die meisten in der Natur sich findenden Wässer reagieren Lackmus gegenüber alkalisch. Einige aus dem Göttinger Leitungswasser untersuchten Bakterienarten waren vorherrschend Alkalibildner, jedoch muſs die Rk. des W. auf die Ggw. mineralischer Faktoren zurückgeführt werden. Diese alkal. Rk. des Trinkwassers ist offenbar wichtig für das Verhalten pathogener Bakterien im Wasser, welche eine lange Lebensdauer und selbst Vermehrung darin gezeigt haben. Das vielfach beobachtete schlieſsliche Absterben pathogener Bakterien unter Vermehrung der gewöhnlichen Wasserbakterien stimmt mit dem vom Vf. beobachteten Absterben sämtlicher Bakterien im Wasser mit Ausnahme einer einzigen, alle übrigen überwuchernden Art sehr wohl überein. Die Abtötung erfolgt mit Wahrscheinlichkeit vorzugsweise durch Erschöpfung der an sich schon spärlichen und anscheinend nur wenigen Bakterienarten besonders zusagenden Nahrung. Mit Rücksicht auf die Rk. des W. gewährt in praktisch-hygienischer Hinsicht das Abkochen nur dann einen Schutz, wenn man das so behandelte W., zumal in Zeiten von Epidemien, ansäuert, z. B. durch Essigzusatz. Ein Zusatz von 8—10% Normalessigsäure (0,06 auf 100 W.) zum W. bewirkt ziemlich schnell eine Desinfektion von Cholera- und Typhusbacillen.

IV. *Übersicht über die bisher untersuchten Bakterienarten.* Vf. führt die Ergebnisse seiner Unters. über die Säure und Alkali bildende Thätigkeit der Bakterien in einer Tabelle auf. (CBk. **6**. 625—30. 657—63. **7**. 1—12. Königsberg. Hyg. Inst. Göttingen u. pathol. Inst. Königsberg.) PROSKAUER.

**Odo Bujwid**, *Über die Reinkultur des Aktinomyces.* Der Aktinomyces ist als ein fakultativ anaërober Pilz anzusehen, da derselbe sich nur auf Nährmedien entwickelt, welche nach BUCHNER's Methode mit 10%iger alkalischer Pyrogallussalösung O-frei erhalten wurden. Das Material wurde aus dem Eiter einer Fistel entnommen. Die Aktinomyceskulturen wachsen in die Tiefe der Agarschicht und bilden da ziemlich lange und dicke Zäpfchen, welche aus ziemlich feinen, geschlängelten Fäden bestehen. Nach der Wachstumsart mufs man den Aktinomyces zu den Schimmelarten rechnen. (CBk. **6**. 630—33. Warschau.) PROSKAUER.

**M. Moulé**, *Ein neues Fleischgift.* Bei 1790 Unterss. von konfisziertem Fleisch hat Vf. in 15 Fällen im Rindfleisch und in 9 Fällen im Kalbfleisch, welches den Geruch ranziger Butter hatte, und zwar im Blute und Safte der Muskeln einen sehr beweglichen Bacillus entdeckt, der an und für sich nicht pathogen ist, aber sich in Gesellschaft mit anderen höchstgefährlichen Bacillen befindet. Die Impfung mit dem Blute oder Safte des nach ranziger Butter riechenden Fleisches hatte den Tod der Versuchstiere nach 48 Stunden unter den Symptonen des Milzbrandes zur Folge. Das Fleisch der Versuchstiere hatte den nämlichen Geruch. (Anmerk.: Es handelt sich hier offenbar um Milzbrand. — Ref.) (RFa. 1889. 15/10. MZ. **18**. 1029.) PROSK.

## Pharmazeutische Chemie.

**W. Lloyd Williams**, *Photochemische Wirkung.* Vf. zählt eine Reihe von Veränderungen auf, die pharmazeutische Artikel unter dem Einflusse des Lichtes erleiden, ohne etwas wesentlich Neues zu bringen. (PTr. [3.] **1013**. 410—11.) BODL.

**A. Goldammer**, *Über Reinigen von Flaschen.* Vf. benutzt zum Reinigen arg verunreinigter Flaschen konz. Schwefelsäure. Man füllt letztere in einen mit 3 mm starkem Bleiblech ausgekleideten hölzernen Kasten, der mit ebensolchem Deckel versehen ist. Der Kasten fast 27 Flaschen, welche in der Säure einen halben Tag belassen, und nach dieser Zeit mit einer kupfernen Zange wieder herausgeholt werden. Nach dem Abspülen mit W. sind die Flaschen wie neu. Es empfiehlt sich diese Prozedur für Industrieen, welche einen grofsen Flaschenverbrauch haben. (PCH. **30**. 714—15. 5/12. 89.) PROSKAUER.

**Franz Maierl**, *Über den Arsengehalt der rohen Salzsäure.* Vf. fand in 100 g einer rohen Salzsäure des Handels 0,24 g $As_2O_3$. Diese Säure genügt nicht den Anforderungen der Pharmakopöe und müfste eigentlich auch vom Handverkaufe ausgeschlossen bleiben. (PP. **22**. 873. 8/12. 89.) PROSKAUER.

**T. A. Ellwood**, *Kalkwasser.* Neben unwesentlichen oder selbstverständlichen Punkten betreffs der Darstellung und Aufbewahrung von Kalkwasser erwähnt Vf. auch den Umstand, dafs man dasselbe in bleifreien Gläsern aufbewahren mufs, weil sonst Blei gelöst wird. (PTr. [3.] **1013**. 408—9.) BODLÄNDER.

**W. Murton Holmes**, *Über Galmei.* In England wird für Hautkrankheiten an Stelle des künstlichen Zinkcarbonats oft Galmei verschrieben und dasselbe ist dort offizinell. Die Handelssorten haben aber sehr verschiedene Zus., und Vf. hält es für richtig, dafs ein bestimmter Herkunftsort und ein bestimmter Zinkgehalt für das Präparat vorgeschrieben wird. (PTr. [3.] **1016**. 1474—75.) BODLÄNDER.

**A. Goldammer**, *Über kupferhaltiges Sodawasser.* Die amtliche Kontrolle der Mineralwasserfabriken ist schon aus dem Grunde empfehlenswert, weil von den 650 in Deutschland befindlichen Betrieben nur höchstens 70 von Fachmännern und 60 bis 80 Betriebe als Nebengeschäfte von Apothekern geleitet werden; alle anderen befinden sich in Händen von Leuten ohne fachwissenschaftliche Kenntnis. Daher ist es nicht wunderbar, wenn den Fabrikanten die Ursache des Kupfergehaltes des Fabrikates nicht bekannt ist. Die Cu-Aufnahme rührt von verwahrlosten Apparaten und Utensilien her. Die Verzinnung, welche sich in den Sodawasserapparaten nur wenig, dagegen an den Verschraubungen, Stützen und Hähnen schnell abnutzt, muſs rechtzeitig wieder hergestellt werden. Am besten ist es, diese Gegenstände mit reinem Zinn auszugieſsen. Die zur Kenntnis des Vf.'s gelangten Gerichtsverhandlungen betreffen W., welches in Sodawasserhallen verkauft worden ist, und scheint der Ballon die Ursache des Cu-Gehaltes des W. gewesen zu sein. Hier nutzt sich die Verzinnung in den kupfernen Schankzylindern infolge gewaltsamer Handhabung derselben beim Transport und beim langen Lagern schnell ab; namentlich kann das Steigerohr und der Hahn die Ursache der Verunreinigung des W. mit Cu werden. Diese letzteren Bestandteile müssen daher oft besichtigt werden. In Schleswig ist die Prüfung der Verzinnung des Mineralwasserapparates durch Polizeiverordnung vorgeschrieben (PCH. **30**. 698). Das in derselben vorgeschriebene Ausspülen des Apparates mit 2%iger Essigsäure ist aber als bedenklich zu bezeichnen. Am besten wendet man zur Prüfung der Apparate $CO_2$-haltiges dest. W. an, welches man unter Druck mindestens 1, besser 3 Tage stehen läſst und dann mit $H_2S$-W. prüft. (PCH. **30**. 727—30. 12/12. 89.) Prosk.

**M. Fouquet**, *Einwirkung von Blausäure auf Kalomel.* Man kann nicht sagen, daſs bei der Einw. von HCy auf Kalomel Sublimat entstehe, wie dies von anderer Seite behauptet worden ist; es wird vielmehr Quecksilber frei unter Bildung des Quecksilbercyanürs und Salzsäure. Die Rk. ist eine unvollständige und abhängig von den Mengenverhältnissen der Substanzen. Sie bleibt stehen, sobald eine gewisse Menge HCl sich gebildet hat, u. verläuft weiter, wenn man die HCl neutralisiert. Eine gemeinschaftliche medikamentöse Darreichung von Blausäure und Kalomel muſs vermieden werden, einmal wegen der chemischen Rk., die sich vollzieht, und wegen der unangenehmen Farbe, welche das Medikament besitzt. Vf. hält die Mischung aber nicht für schädlich, da die Menge des gebildeten Quecksilbercyanürs nicht viel giftiger ist, als diejenige der verdrängten Blausäure. — Die Unterss. sind veranlaſst worden durch einen forensischen Fall, bei dem als Gegenmittel gegen eine Vergiftung durch Kirschwasser Kalomel gegeben wurde. (JPCh. [5.] **20**. 397—400. 1/11. 89.) Prosk.

**Hermann Thoms**, *Über Bromäthyl.* Über D. des Bromäthyls liegen sehr schwankende Angaben vor. Vf. stellte das Präparat durch Eintragen von gepulvertem Bromkalium unter Abkühlung in ein Gemisch von A. und konz. $H_2SO_4$ und Destillation dar. Dann wurde es nach einem zum Patent angemeldeten Verfahren von den letzten Anteilen Ä. befreit, mit Natronlauge geschüttelt, mit geschmolzenem Chlorcalcium zwei Tage lang an einem dunklen Orte entwässert und im Wasserstoffstrome rektifiziert. Das so erhaltene Bromäthyl hatte K. 38—39°, das damit geschüttelte W. reagierte noch nach zwei Stunden völlig neutral und trübte Silbernitratlösung nicht, und beim Schütteln mit einem gleichen Volum konz. $H_2SO_4$ wurde diese nicht gefärbt. Vf. empfiehlt, diese Forderungen an ein chemisch-reines Bromäthyl für die Verwendung als Anästheticum (namentlich in der zahnärztlichen Praxis) zu stellen. Um das Bromäthyl besser haltbar zu machen, ist es vorteilhaft, 99 g mit 1 g A. von 98,5% zu versetzen. Bei verschiedenen Temperaturen war D. des reinen und des mit 1% A. versetzten Bromäthyls:

| | 10° | 11° | 12° | 13° | 14° | 15° |
|---|---|---|---|---|---|---|
| rein | 1,4835 | 1,4820 | 1,4800 | 1,4780 | 1,4755 | 1,4735 |
| mit 1% A. | 1,4700 | 1,4680 | 1,4650 | 1,4620 | 1,4590 | 1,4570 |

| | 16° | 17° | 18° | 19° | 20° |
|---|---|---|---|---|---|
| rein | 1,4700 | 1,4670 | 1,4640 | 1,4620 | 1,4600 |
| mit 1% A. | 1,4550 | 1,4535 | 1,4520 | 1,4500 | 1,4480. |

(PZtg. **34**. 705. Berlin. Laborat. von J. D. RIEDEL.) BODLÄNDER.

**J. B. Nagelvoort**, *Abweichendes Vorkommen von Glycerin.* Vf. beobachtete bei der Unters. einer Leberthransorte nadelförmig zugespitzte Krystalle, vermischt mit ziemlich langen, schmalen und abgestumpften Krystallen, während er die bekannten glänzenden Täfelchen erwartete. Dies Aussehen deutete auf Phytosterin, somit auf die Verfälschung des Thranes mit einem Pflanzenöle. Die Krystalle gaben jedoch die Cholesterinreaktion; sie wurden durch konz. Schwefelsäure rötlichbraun gefärbt, welche Farbe auf Zusatz eines Tropfens Wasser in schmutziggrün überging. (PNed. **1**. 305; ChZ. **13**. Rep. 327.) ARENDT.

**A. Gawalowsky**, *Über Creolinum purissimum Pearsoni.* Dieses Präparat soll nach der Versicherung der Fabrikanten durch sorgfältige Redestillation auf einen hohen Grad der Reinheit gebracht worden sein.

$D^{15}$.1,07201.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Indifferente KW-stoffe . . . | 57,97% | Wasser . . . . | 17,82% |
| Phenole . . . . . | 14,02 „ | Asche . . . . | 4,15 „ |
| Sulfosäuren . . . . . | 2,24 „ | $CO_2$ . . . . . | 1,32 „ |
| Nicht näher bestimmbare indifferente harzartige Körper u. Harzsäuren nebst Spuren Fettsäuren . . . . . | 17,82 „ | Letztere besteht wesentlich aus Kali. | |

Pyridinbasen sind spurenweis nachweisbar, Carbolsäure als solche konnte nicht aufgefunden werden.

Bei der fraktionierten Destillation gingen bei 100° 40,05 Gew.%, bei 200° 25,15% über, und verblieben exkl. der Asche 31,97% Rückstand. (PP. **12**. 793—94. 3/11. [Okt.] 89. Brünn.) PROSKAUER.

**J. Holfert**, *Kawa.* Die Kawawurzel, auch Yakona-, Awa-, oder Rauschpfeffer genannt, enthält als chemische Bestandteile $\alpha$- u. $\beta$-Harz (Kava-Kava, Merck), Methysticin oder Kawahin, welches als der Methylenäther des Protocatechualdehyds betrachtet wird (MORTON u. a.), und das von LAVIALLE isolierte Alkaloid, Kawaiin. Kawa ist ein Stimulans und Tonicum; der wss. Auszug wird von den Polynesiern als Berauschungsmittel genossen. (PCH. **30**. 685—87. 21/11. 89.) PROSKAUER.

**L. Keutmann**, *Untersuchung von Antibakterikon.* Dasselbe kommt in braunen Patentflaschen, welche den Tropfgläsern ähneln, in den Handel und stellt eine wasserklare Fl. vor, welche deutlich nach Chlor riecht. Die Unters. ergab, daſs das Antibakterikon eine ganz schwache chlorhaltige Lsg. von Kochsalz und Salzsäure in W. vorstellt. Eine ähnliche Mischung erhält man, wenn man eine verd. Eau de Javellelösung mit HCl versetzt und verschlieſst. (PCH. **30**. 750. 19/12. 89. Westhofen.) PROSKAUER.

**H. Salzmann u. E. Wernicke**, *Die Sublimatverbandstoffe.* Ein reiner Verbandstoff wirkt in der in Frage kommenden Zeit nicht oder doch nur in sehr geringem Maſse zersetzend auf die Imprägnierungsflüssigkeit ein. Wo eine erhebliche Gehaltsverminderung dieser nachzuweisen ist, rührt dieselbe von mineralischen Verunreinigungen der Baumwollfaser her. Diese verursachen auch in erster Linie die Zers. des Sublimats in den Sublimatverbandstoffen, in zweiter Linie erst wirken herabsetzend auf den Gehalt der Verbandstoffe: a. die beim Trocknen stattfindende Verflüchtigung von Sublimat, b. die gleichzeitig durch Licht- und Lufteinfluſs bewirkte Zers., c. die Verunreinigungen des Glycerins und dieses selbst, d. der als Umhüllungsmaterial dienende wasserdichte Verbandstoff, e. die Baumwollfaser selbst, Schlichte, Fett u. s. w. Durch Zusatz groſser Mengen von Kochsalz (7—10%) zur Imprägnierungsflüssigkeit bei Ggw. entsprechend groſser Mengen Glycerin kann auch bei Verwendung unreinen Rohmaterials ein Sublimatverbandstoff hergestellt werden, der

nach längerer Aufbewahrung keine erhebliche Verminderung des $HgCl_2$-Gehaltes aufweist. Dagegen besitzen so zubereitete Verbandstoffe den Nachteil, daſs sie um $^1/_4$—$^1/_2$ ihres Gesamtgewichtes mit Körpern belastet sind, die für die Wundbehandlung überflüssig sind, und daſs ihre hygroskopische Eigenschaft bis zu einem Grade gesteigert wird, der die Möglichkeit einer längeren Aufbewahrung in Frage stellt. Um die Verflüchtigung des $HgCl_2$, sowie die Zers. desselben durch Licht- und Lufteinfluſs beim Trocknen der Stoffe herabzusetzen, bezw. zu verhindern, und um die zersetzende Einw. des Glycerins und seiner Verunreinigungen zu mindern, genügt schon ein geringer Zusatz von Chlorkalium zur Imprägnierungsflüssigkeit; das verwandte Rohmaterial muſs aber rein sein, und die Stoffe dürfen nicht unter wasserdichtem Verbandstoff aufbewahrt werden. Der Chlorkaliumzusatz gestattet es, den Spiritus durch destilliertes W. zu ersetzen. Ein Gehalt der Imprägnierungsflüssigkeit von mehr als 5% Glycerin ist bei Verwendung reinen Glycerins überflüssig, bei unreinem Glycerin schädlich für die Beständigkeit des Sublimatgehaltes. Als Farbstoff zur Färbung der $HgCl_2$-Verbandstoffe hat das Säurefuchsin Vorzüge vor dem Fuchsin und Eosin. Als zweckmäſsige Imprägnierungsflüssigkeit dürfte sich empfehlen: 50,0 $HgCl_2$, 75,0 Kaliumchlorid, 750 Glycerin, 14250,0 dest. W., 1,0 Säurefuchsin. Wenn Eile geboten, kann das W. teilweise durch Spiritus ersetzt werden.

Zugleich wurden Unterss. über die desinfizierenden und antiseptischen Eigenschaften von wss. Lösung des $HgCl_2$, denen Glycerin, NaCl, KCl und Borsäure in Mengen zugesetzt worden war, wie dieselben für die Imprägnierungsflüssigkeiten in Verwendung kommen, angestellt, wozu an Seidenfäden angetrocknete Milzbrandsporen als Testobjekte dienten. Eine wesentliche Veränderung der antiseptischen Eigenschaften von $HgCl_2$-Lsgg. durch Zusatz der genannten Verbb. war nicht wahrzunehmen. Das Vorhandensein einzelner Keime in $HgCl_2$-Verbandstoffen, solange diese noch genügend $HgCl_2$ enthalten, spricht nicht gegen die Verwendbarkeit derselben, da die beim Trocknen und Verpacken u. s. w. hineingelangten Keime bei der Anwendung der Verbandstoffe, wenn diese Wundflüssigkeiten aufsaugen oder feuchtwerden, durch das dadurch in Lsg. gebrachte $HgCl_2$ getötet werden. (D. Militärärztl. Z. **18**. 501—24. Nov. 89. Karlsruhe.) PROSKAUER.

**F. Meyer**, *Über Sublimatverbandstoffe.* Vf. suchte festzustellen, wie rasch die Zers. des Sublimates in Mullverbandstoffen vor sich gehe, u. zwar unter verschiedenem Modus der Aufbewahrung: 1. in mit Glasstöpseln verschlossenen Gefäſsen, 2. in mit Deckel versehenen Weiſsblechkasten, 3. in Pergamentpapier, 4. ohne jede Umhüllung und 5. in gewöhnliches Papier eingehüllt. Die mit W. mehrmals ausgezogenen Glycerinmullkompressen lieferten im frischen Zustande (Dezember 1886) 0,5746% $HgCl_2$ (als Sulfid gewichtsanalytisch bestimmt). Der Verlust an Sublimat betrug:

| Aufbewahrung | Juni 1887 | Sept. 1887 | Dezbr. 1887 | März 1888 | Sept. 1888 | März 1889 | Dezbr. 1889 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Nr. 1 | 10,3% | 11,3% | 17,8% | 20,8% | 22,2% | 26,8% | 30,9% |
| Nr. 2 | 12,7 | 18,6 | 27,2 | 33,6 | 45,6 | 57,0 | 67,0 |
| Nr. 3 | 22,3 | 30,7 | 38,4 | 46,2 | 56,5 | 67,0 | 72,0 |
| Nr. 4 | 25,3 | 32,8 | 41,7 | 51,3 | 60,0 | 70,8 | 79,6 |
| Nr. 5 | 30,6 | 39,7 | 49,1 | 58,0 | 65,1 | 73,1 | 84,5. |

Daraus geht hervor, daſs die in verschlossenen Glasflaschen aufbewahrten Sublimatmullpäckchen den geringsten Verlust erlitten hatten, und daſs auch die atmosphärischer Luft von störendem Einfluſs ist. In innen mit Papier zugeklebten hölzernen Kisten aufbewahrt hatte derselbe Sublimatmull im Dezember 1889 nur 51,2% an $HgCl_2$ verloren. (PRu. **28**. 787—89. 10/12. 89. Kongr. Russ. Pharmaz. Ges.) PROSKAUER.

**A. Campbell Stark**, *Notiz über eine Probe zersetzten Chloroforms.* Vf. legt eine Probe Chlf. vor, das durch Zers. einen Gehalt an HCl, an Phosgengas und an

einem öligen KW-stoff erhalten hatte. In betreff der Ursachen der Zers. weicht Vf. insofern von MARTY (**89**. I. 199) ab, als er bezweifelt, daſs 1% A. einen Schutz gegen die Zers. gewähre. Das Chlf. habe einen solchen Gehalt an A. gehabt, ohne dadurch geschützt zu sein. Zur Reinigung wusch Vf. das Chlf. zweimal mit destilliertem W., erhitzte dasselbe dann wiederholt mit 1% reiner konz. $H_2SO_4$, solange dieselbe sich dabei noch färbte, erhitzte darauf mit 3% Natronlauge (D.1,33), destillierte, trocknete über Chlorcalcium und destillierte von neuem. Dabei wurden aus dem zers. Chlf. 75% reines Chlf. gewonnen. (PTr. [3.] **1013**. 407—8.) BODLÄNDER.

**Eduard Ritsert**, *Exalgin (Methylacetanilid)*. Das von HOFMANN und HEPP bereits 1874 beschriebene Methylacetanilid (s. auch **90**. I. 91) wurde von BARDET und DUJARDIN-BEAUMETZ wegen seiner Schmerzen lindernden Eigenschaften (ἄλγος) Exalgin genannt. Während das Mittel in Frankreich viel angewandt wird, ist es in Deutschland weniger in Verbreitung gekommen. Wegen seiner nahen Verwandtschaft zum Acetanilid, Phenacetin, Methacetin hat Vf. die chemischen Eigenschaften untersucht. Das Exalgin hat die Zus. $C_6H_5NCH_3.C_2H_3O$. Das von der Firma BÖHRINGER u. SÖHNE, Waldhof-Mannheim, dargestellte Exalgin schm. bei 100°, sd. bei 245°. Vom Acetanilid unterscheidet es sich dadurch, daſs es beim Kochen mit konz. HCl oder Kalilauge Methylanilin liefert, während ersteres Anilin giebt. Letzteres erkennt man an der Carbylaminreaktion mit Chlf., welche beim Methylanilin nicht eintritt. Der Carbylamingeruch tritt auch auf, wenn man die mit Kalilauge gekochte und erkaltete Acetanilidlösung mit $KMnO_4$ versetzt. Verfährt man mit Exalgin ebenso, so färbt sich die Lsg. bleibend grün, ohne jedoch Carbylamin zu entwickeln. Eine erkaltete, mit Kalilauge gekochte und dann verd. Lsg. des Exalgins mit etwas Chlorwasser (frisch) versetzt, trübt sich vorübergehend, bleibt 1—2 Min. farblos und wird dann kornblumenblau. Acetanilid giebt bei der gleichen Behandlung auf Zusatz von Chlorwasser sofort die zwiebelrote Anilinreaktion, welche nicht in Blau umschlägt. Dadurch kann man eine Beimengung des Acetanilids im Exalgin nachweisen. Phenol. liquid. wandelt die rote Färbung der Acetanilidlösung, als auch die blaue Exalginreaktion in tiefes Indigoblau um, die ihrerseits beim Übersättigen mit Säure in Rot übergeht (Indophenol). Die $CH_3$-Gruppe ist also für das Zustandekommen der Indophenolreaktion ohne Einfluſs. Chlorkalklösung wirkt ähnlich, doch nicht so sauber. $CrO_3$-Lsg. ist ohne Einfluſs weder auf die kalt bereitete, noch gekochte Lsg. des Exalgins. Jodoformbildung tritt, wie beim Phenacetin, auf Zusatz von Jodlösung zur h. Kalilaugelösung nicht ein. Flavanilin wird beim Erhitzen des Exalgins mit $ZnCl_2$ sehr leicht gebildet, leichter als beim Acetanilid. Als einfachstes Mittel zur Unterscheidung von Exalgin, Acetanilid, Phenacetin und Methacetin dient die Löslichkeit in konz.

| I. 0,1 g Substanz mit 1 ccm konz. HCl | II. Zu Lösung I 1 Tropfen konz. $HNO_3$ | III. Lsg. I gekocht, erkaltet, verd., 3 Tropf. 3%ige $CrO_3$-Lösung | IV. 0,1 g Substanz 5—6 ccm konz. HCl, 1 ccm 3%ige $CrO_3$-Lösung | V. 0,1 g Substanz mit 1 ccm Kalilösung gekocht, erkaltet, 5—8 Tropf. $KMnO_4$ | VI. F. |
|---|---|---|---|---|---|
| Exalgin löslich | farblos bleibend | gelb | gelb bleibend | dunkelgrün ohne Carbylamingeruch | 100° |
| Methacetin löslich | allmählich rotbraun | blutrot | sofort grün | alsbald braungelb | 127° |
| Phenacetin löslich | allmählich gelblich | blutrot | gelb, nach einigen Minuten grün | dunkelgrün | 135° |
| Acetanilid löslich, fällt bald wieder aus | farblos | gelb | gelb, erst in mehreren Stunden grün | dunkelgrün, Carbylamingeruch | 115 bis 120° |

HCl u. das Verhalten zur konz. $HNO_3$. 0,1 Exalgin l. sich vollkommen in 1 ccm konz. HCl, fällt nicht wieder aus, wie Acetanilid, und bleibt auf Zusatz von einem Tropfen konz. $H_2SO_4$ farblos. Die Tabelle auf voriger Seite giebt über einige Rkk. Auskunft. (PZtg. **34**. 754—55. 11/12. 89.) PROSKAUER.

**W. Grüning**, *Über Liquor Ferri albuminati.* Die von DIETERICH angegebenen Vorschriften zur Bereitung eines Liq. Ferri albumin. liefern ein Präparat, welches nicht haltbar ist. Die $CO_2$ trägt daran nicht die Schuld, vielmehr liegt dieselbe an dem Salzgehalte der Liquores. Diese fällen das Eisenalbuminat je nach seiner chemischen Zus. in gröberer oder feinerer Zerteilung und je nach der Konzentration in kürzerer oder längerer Zeit. Daher wird sich nur ein absolut reines Präparat unverändert unbegrenzte Zeit hindurch erhalten. Hierzu ist es erforderlich, daſs sämtliche Salze des Eiweiſses, selbst die zur Konstitution des Eiweiſses gehörigen, entfernt werden. An Stelle dieser Salze müssen Natron u. Eisenoxyd treten. Das gelingt nicht nach den DIETERICH'schen Vorschriften, und überhaupt nicht bei Verwendung von Eisenoxychlorid. Nur durch Eisenacetat und die Exosmose sämtlicher Salze aus saurer Lsg. erhält man günstige Resultate. Die zum Aufbewahren des Liq. bestimmten Flaschen spüle man nur mit dest. W. aus, dem man etwas Natronlauge zusetzen kann. Man soll den Liq. nicht mit anderen Medikamenten kombinieren. (PRu. **28**. 769—72. 2/12. [26/10.*] 89. Kongr. Russ. Pharm. Ges.) PROSKAUER.

**Pannetier**, *Über das Eucalyptol.* Das Eucalyptol ist ein einfaches Gemenge von Salicylsäure, Phenol und Eucalyptusöl. Werden nämlich 5 g Eucalyptol mit ungefähr 10 g 96%igem A. verrieben und mit 100 g dest. W. versetzt, so entsteht ein flockiger Nd. Dieser, in A. wieder aufgelöst, giebt die Salicylsäure- und Phenolreaktion (mit $Fe_2Cl_6$, bezw. Ammoniak, Chlorkalk). Wird eine alkoh. Lsg. des Nd. mit Natriumamalgam behandelt, so entsteht der Geruch nach Gaultheriaöl (Salicylaldehyd). Das Filtrat vom Nd. enthält ebenfalls diese beiden Verbb. — Als ein sehr empfindliches Reagens auf Eucalyptusöl erwies sich konz. $H_2SO_4$, welche man auf die alkoh. Lsg. des Öles schichtet: man erhält alsdann eine Zone, welche oberhalb leicht fleischfarben gefärbt ist, in der Mitte eine braunrote und unten eine gelbe Färbung besitzt. Auch durch Zusammenmischen der drei Bestandteile glaubt Vf., seine Behauptung von der Zus. des Eucalyptols nachgewiesen zu haben; die Mischung verhält sich an der Luft wie dieses, und stimmen auch die therapeutischen Eigenschaften des Eucalyptols mit denen der Mischung überein. (JPCh. [5.] **20**. 538—40. 15/12. 89.) PROSKAUER.

**Adrian**, *Über die sogenannte Auflösung des Leberthrans im Malzextrakt.* Diese Lsg. wurde auf dem internationalen Therapeuten-Kongreſs von GUPP empfohlen (J. Nouv. Remèd. 1889. 8/9.), welcher die therapeutischen Eigenschaften der Lsg. als besonders günstige schilderte. Vf. untersuchte, ob es in der That möglich wäre, eine solche Lsg. herzustellen. Zunächst ergaben Nachforschungen, daſs in England in der That eine Spezialität unter dem Namen „Solution of cod liver oil in extract of malt" verkauft wird, aus der sich durch Wasserzusatz kein Öl ausscheidet. Das für dieses Präparat verwandte Malzextrakt ist nach der Pharmakopöe der Vereinigten Staaten bereitet, und enthält bei 60% Maltose und Dextrin 8% Stickstoffsubstanzen und 30% W. 100 Tle. Malz werden mit 100 Tln. kaltem W. gemischt; nach 6tägiger Berührung wird die Mischung mit 30° w. W. versetzt (400 Tln.), 1 Stunde bei 55° gehalten und dann ausgepreſst. Das Einengen geschieht im Vakuum bei höchstens 55°. Vf. hat ein solches Malzextrakt dargestellt, und konnte diesem nach und nach 30, 40 bis 50% Leberthran einverleiben. Derselbe hält das Präparat aber nicht für eine Lsg. sondern vielmehr für eine Emulsion. (JPCh. [5.] **21**. 21—25. 1/1.) PROSK.

**Franz Joseph Herz**, *Verdünnungstabellen für die Praxis.* Vf. zeigt an zwei Beispielen, wie sich durch geeignete Tabellen oft lästige Berechnungen ein für allemal umgehen lassen. Die erste der beispielsweise gegebenen Tabellen läſst ohne weiteres

ablesen, wie groſs der Zusatz von W. sein muſs, wenn man aus stärkerem Weingeist den Spiritus dilutus der Pharmacopoea Germanica herstellen will, welcher 60 bis 61 Gewichtsprozente Athylalkohol enthalten soll, und die zweite Tabelle gestattet, den Wasserzusatz abzulesen, um aus stärkerem Salmiakgeist den offizinellen Salmiakgeist mit 10% $NH_3$ herzustellen. (ChZ. **14**. 3. 1/1.) SACHSSE.

**Hermann Thoms**, *Zur Wertbestimmung des Camphora monobromata.* LUDWIG REUTER hat in der Südd. Ap.-Ztg. (5/12. 89) eine Methode zur Wertbestimmung des Monobromcamphers angegeben, die darauf beruht, daſs die Verb. mit Natriumdicarbonat geglüt, die Asche in W. gel. und die filtrierte Lsg. mit Phenolphtalein und so viel verd. Essigsäure versetzt wird, bis die Lsg. neutral ist, worauf man mit $^1/_{10}$ $AgNO_3$-Lösung titriert. Vf. beobachtete, daſs sich beim Glühen im bedeckten u. unbedeckten Tiegel sowohl bei mäſsiger als auch starker Glut Monobromcampher verflüchtigte, weshalb auch die Brombestimmungen sehr verschieden ausfielen. Am geringsten waren die Verluste, wenn im bedeckten Tiegel gleich von Anfang an mit starker Hitze geglüt wurde. Weitere Mitteilungen über die eingehaltenen Kautelen seitens des H. REUTER seine daher wünschenswert. Vielleicht sind die Verluste zu vermeiden, wenn man die Zerstörung des Monobromcamphers im Einschmelzrohr vornimmt. Die Wertbestimmung des Präparates läſst sich auch aus seiner Krystallform, dem Geruch, F. (76°) gut ableiten. Von den Körpern, die hier in Betracht kommen, schm. der Laurineencampher bei 175°, der $\alpha$-Dibromcampher bei 61° und die $\beta$-Dibromverb. bei 115°. (PCH. **30**. 756—57. 26/12. [15/12.] 89. Berlin.) PROSK.

**Th. Wetzke**, *Syzygium Jambolana.* Seit dem Jahre 1885 tritt eine neue Droge auf, Semen Syzygii Jambolanae, die Früchte einer Javanischen Myrtacee. Von den Eingeborenen auf Java wird dieselbe als Heilmittel gegen Zuckerharnruhr gebraucht und ist auch in England und den Niederlanden bereits vielfach mit Erfolg angewandt worden. Vf. hatte jüngst Gelegenheit, zu beobachten, daſs nicht nur die Samen, sondern auch Rinde und Bast des genannten Baumes als Heilmittel gegen Diabetes wirken. Der Gebrauch des Absudes der Rinde drükte in dem vom Vf. beobachteten Falle den Zuckergehalt des Harnes herab und brachte ihn wahrscheinlich zum Verschwinden (der Patient konnte leider nicht hinreichend lange beobachtet werden). Da das Mittel leicht zu nehmen ist, Allgemeinbefinden und Kräftezustand nicht nur nicht beeinträchtigt, sondern hebt, so ist es wünschenswert, daſs weitere Verss. damit angestellt werden. Vf. will zu diesen die Anregung gegeben haben. (ChZ. **13**. 1671. 18/12. 89.) SACHSSE.

**W. R. Dunstan** und **A. E. Chaston**, *Über die chemischen Bestandteile von Scopola carniolica.* Unter der Leitung von DUNSTAN sind im Laboratorium der englischen Pharmazeutischen Gesellschaft Unterss. über ein neuerdings in den Handel gekommenes Rhizom angestellt worden. Botanisch wurde das Rhizom von HOLMES untersucht, der feststellte, daſs es von Scopola carniolica, einer in Mitteleuropa, namentlich Österreich-Ungarn, weit verbreiteten Pflanze stammt. Histologisch untersuchte GREENISH das Rhizom, welcher fand, daſs es in seiner Struktur der Wurzel von Atropa Belladonna sehr nahe stand. Chemisch liegen Unterss. vor über die Alkaloide von Scopola japonica von SCHMIDT und HENSCHKE (**88**. 549) und von Scopolina Hladnikiana von SCHMIDT (**88**. 584). In erster Pflanze wurden Atropin, Hyoscin und Hyoscyamin, in letzterer bisher nur Hyoscyamin gefunden. Die Vff. extrahierten das getrocknete, fein gepulverte Rhizom von Scopola carniolica mit A., dampften ein, säuerten den Rückstand mit HCl an, trennten vom Fett, extrahierten mit Chlf., versetzten mit überschüssigem $NH_3$ und extrahierten die frei gewordenen Alkaloide mit Chlf. Anwendung fixer Alkalien wurde vermieden, um die Umwandlung von Hyoscyamin in Atropin (vgl. WILD, **88**. 928) zu vermeiden. Durch fraktionierte Fällung mit Goldchlorid wurde eine Trennung der verschiedenen Alkaloide angestrebt, es zeigte sich aber, daſs nur Hyoscyamin, F. 108,5°, F. des Golddoppel-

FORNIA

salzes 193,6° vorhanden war neben minimalen Spuren von Hyoscin. F. des Golddoppelsalzes 196—198°. Unter den fettigen Bestandteilen des Rhizoms wurde ein nicht verseifbares Fett von 132—133° im wasserhaltigen, und F. 137,5° im wasserfreien Zustand dargestellt. Zus. $C_{28}H_{44}O + H_2O$ oder $C_{27}H_{46}O + H_2O$. Durch 15 Minuten langes Kochen der Lsg. des Fettes in Benzoylchlorid, Eingiefsen in eine 5%ige Lsg. von Natriumcarbonat und Schütteln wurde ein bei 145,5° schm. Benzoat dargestellt. Das unverseifbare Fett, von welchem mehr als 0,1% in den Rhizomen enthalten sind, zeigt demnach grofse Übereinstimmung mit dem in verschiedenen Pflanzen gefundenen Phytosterin (vgl. REINITZER, **87**. 191, SALKOWSKI, **87**. 1473, LIPPMANN, **88**. 111). Vff. wiesen einen ebenso grofsen Gehalt an Phytosterin in den Wurzeln von Atropa Belladonna nach. Das verseifbare Fett besteht gröfstenteils aus dem Glycerid der Arachissäure, $C_{20}H_{40}O_2$. Noch nicht näher untersucht wurden zwei andere Bestandteile der Rhizome: ein FEHLING'sche Lsg. reduzierender Zucker, dessen Osazon mit dem aus Dextrose erhaltenen identisch zu sein scheint, und eine krystallinische Substanz, deren wss. Lsg. namentlich, wenn alkalisch gemacht, starke Fluorescenz zeigt. Wahrscheinlich ist sie mit Skopoletin und Chrysatropasäure (vgl. HENSCHKE, **87**. 1087) identisch.

Die pharmazeutische Unters. wurde von RANSOM vorgenommen. Derselbe fand, dafs die Rhizome 0,43% des Alkaloids enthalten, u. giebt Methoden zur Feststellung des Gehaltes, sowie Formeln zur Bereitung von galenischen Präparaten an. Aus den von DYCE DUCKWORTH mitgeteilten Beobachtungen über die therapeutische Wirkung von Skopola carniolica geht hervor, dafs es ebenso wirksam ist, wie Belladonna, was bei dem billigeren Preise von Bedeutung erscheint. Pupillenerweiterung u. Trockenheit des Mundes, welches ein unangenehmes Nebensymptom bei dem Gebrauch von Belladonna ist, wurde nach Skopola carniolica nicht beobachtet. (PTr. [3.] **1016**. 461—72.) BODLÄNDER.

**W. A. H. Naylor** und **E. M. Chaplin**, *Über die Wurzelrinde, von Evonymus (Wahoo) und über Evonymin.* Zu dem von ihnen früher beschriebenen, als Atropurpurin bezeichneten, krystallinischen Körper vom F. 182° aus der Wurzelrinde von Evonymus bemerken Vff., dafs er im gereinigten Zustand 39,12% C, 7,81% H und 53,07% O enthält, dafs er nach dreistündigem Kochen mit 2%iger $H_2SO_4$ FEHLING'sche Lsg. nicht reduziert, u. dafs seine Lsg. optisch inaktiv ist. — In vier Handelssorten von Evonymin schwankte der Aschengehalt von 13,05—36,38%; in zwei Proben bestand die Asche fast ganz aus Bariumcarbonat (!), in den anderen aus Thonerde-, Kalk- und Eisensalzen. Eigene Versuche mit dem wss. Auszug der Rinde, mit einem solchen durch 65%igen u. mit einem durch 84%igen A. ergaben, dafs ersterer ohne Wirkung auf Darm und Leber ist, und dafs die abführende Wirkung und die Beeinflussung der Leber auf den harzigen Substanzen und auf den freien Fettsäuren beruht, die nur durch A. von mindestens 65% extrahiert werden können. Das sogenannte Evonymin müfste für die therapeutische Anwendung durch einen Fluidextrakt von bestimmtem Gehalt ersetzt werden, für dessen Darst. Vff. eine Vorschrift angeben. (PTr. [3.] **1016**. 472—74.) BODLÄNDER.

## Analytische Chemie.

**R. Blochmann**, *Über die Konzentration der Reagenzien.* Gegenüber der zumeist gebräuchlichen Anlehnung an das Dezimalsystem empfiehlt Vf. Anlehnung an das titrimetrische. Insbesondere sollen Säuren, Alkalien und allgemeine Reagenzien doppelt normal, andere normal, die Lsgg. der Edelmetalle halbnormal hergestellt werden. Oxydierend oder reduzierend wirkende Reagenzien sollen im Liter 8 g verfügbaren Sauerstoff enthalten oder 8 g Sauerstoff reduzieren, $H_2S$, $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $CaSO_4$,

Br werden in gesättigter Lsg. vorrätig gehalten. Selbstverständlich werden die Lsgg. nicht genau normal hergestellt. Zur Unterstützung des Gedächtnisses sollen verschieden grofse Flaschen verwendet werden.

Mit Recht hebt Vf. hervor, dafs eine derart bekannte Konzentration der Reagenzien ein ungefähres Urteil über die Mengenverhältnisse der Stoffe in einer zu untersuchenden Lsg. sehr erleichtert, und dafs Anfänger vor allzu überschüssiger Verwendung der Reagenzien behütet werden, auch sich beim quantitativen Arbeiten Vorteile bieten. Ref. kann dieses aus längerer Erfahrung bestätigen, da sein Chef, Herr Prof. OSTWALD, eine analoge Einrichtung in den seiner Leitung unterstellten Laboratorien stets getroffen hat und auch die Lsgg., welche von den Anfängern qualitativ untersucht werden, normal herstellen läfst. Doppelt normal werden aber hier nur Säuren und kaustische Alkalien hergestellt, die anderen Reagenzien normal, soweit nicht die Löslichkeitsverhältnisse dies — wie beim Ammoniumoxalat u. Kaliumbichromat etc. — verbieten. (B. **23**. 31—35. 28/1. [2/1.] Königsberg i. Pr.) WAGNER.

**O. Nasse**, *Über Kapillarität.* Den äufseren Anlafs zu der Arbeit des Vf.'s boten die Mitteilungen von GOPPELSRÖDER (**89**. II. 52) über Kapillaranalyse, welche auf der Thatsache beruht, dafs, wenn wss. Lsgg. gefärbter oder ungefärbter Stoffe von porösem Material aufgesaugt werden, das W. meist den gelösten Stoffen vorauseilt, während diese selbst verschiedene Schnelligkeit des Wanderungsvermögens besitzen. Hierdurch lassen sich Trennungen bewirken. Bei der Anstellung derartiger Versuche ist nun nach dem Vf. Verschiedenes zu bedenken: 1. Die Möglichkeit der Einw. der gelösten Stoffe auf das poröse Material, wodurch chemische Absorption eintreten kann (Bariumhydrat und Fliefspapier). 2. Die Quellungsfähigkeit des porösen Materials, wodurch der Lsg. W. entzogen und diese verändert wird. 3. Die Möglichkeit der Zerlegung der Substanzen in den Kapillarräumen (Salmiak, Alaun). Als bestes Material erwies sich bei den Verss. des Vf.'s Quarzpulver von nicht allzufeinem Korn, gefüllt in Glasröhren. Zahlreiche Verss. mit Salzlsgg. führten niemals zu der Erscheinung, dafs die oberste Schicht der Fl. in dem Quarzpulver rein wss. war oder von zwei gelösten Substanzen nur die eine enthielt. Positives Resultat wurde dagegen erhalten mit dem Methylviolett des Handels; über einer kurzen, tief violett gefärbten Schicht stand eine lange, völlig farblose Schicht. Der Farbstoff haftet den Quarzkörnern sehr fest an und läfst sich auch durch langes Auskochen mit W. nicht vollkommen entfernen. Wahrscheinlich haben die anhaftenden Farbstoffteilchen ihren Sitz in den Spalten der Quarzkörnchen. (Naturf. Ges. Rostock. [30/11.* 89]; Rostocker Ztg. 1890. Nr. 25. Sep.) SACHSSE.

**J. C. Thresch**, *Neue Methode zur Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs.* Die Methode beruht darauf, dafs salpetrige Säure in Abwesenheit von Sauerstoff aus HJ nur ein Äquivalent Jod frei macht, während durch Sauerstoff das bei der Rk. gebildete NO wieder oxydiert wird und dadurch die dem Sauerstoff äquivalente Menge HJ in Jod verwandelt. Ein Glasgefäfs mit weitem Halse ist mit einem vierfach durchbohrten Stopfen verschlossen. In der einen Bohrung befindet sich die Röhre eines Scheidetrichters von bekanntem Inhalt, in der anderen eine unten eng ausgezogene Röhre, die mit einer Bürette mit Thiosulfatlsg. durch einen Kautschukschlauch verbunden ist, und durch die beiden anderen Bohrungen geht ein Zu- und ein Ableitungsrohr für Gas. Man leitet $^1/_4$ Stunde Leuchtgas durch das Gefäfs, wobei mit dem Ableitungsrohr ein langer Kautschukschlauch verbunden ist, füllt den Scheidetrichter mit dem zu untersuchenden W., läfst je 1 ccm einer Lsg. von 0,5 g Natriumnitrit und 20 g Kaliumjodid in 100 ccm W. und einer verd. $H_2SO_4$ vorsichtig zufliefsen, setzt auf den Scheidetrichter den Stopfen auf, der, wenn man die Reagenzien vorsichtig hat einfliefsen lassen, nur etwas von dem zu untersuchenden W. verdrängt, und vermischt die Fll. im Scheidetrichter durch Schütteln. Den Kautschukschlauch,

durch den inzwischen das Leuchtgas aus dem Glasgefäfs abfloſs, verbindet man jetzt mit einer in einem Stopfen befindlichen Glasröhre, setzt diesen Stopfen an Stelle des alten auf den Scheidetrichter und läfst nunmehr unter einem Leuchtgasstrom den Inhalt des Scheidetrichters in das Glasgefäfs fliefsen. Man fügt jetzt Thiosulfat (1 ccm = 7,75 mg Natriumthiosulfat = 0,25 mg O) aus der Bürette so lange zu, bis die Hauptmenge des Jods reduziert ist, giebt dann durch den Scheidetrichter Stärkelsg. hinzu u. titriert fertig. Zur Feststellung des Titers der angewandten Jodkalium-Nitritlsg., pipettiert man nach Entfernung des Scheidetrichters 5 ccm der Lsg. und 5 ccm $H_2SO_4$ in das Gefäfs und titriert von neuem. — Die Resultate stimmen sehr genau mit denen überein, die man bei Anwendung der von Roscoe und Lunt (**89**. II. 509 und 1071) vorgeschlagenen Methode erhält. (LChS. [16/1.*]; ChN. **61**. 57—58. 31/1.) Bodländer.

**A. Devarda**, *Der Proteïngehalt des Wendenburg'schen Holzmehlfutters und die Bestimmung desselben.* Verf. wendet sich gegen Polansky und Latschenberger, welche in einer in der Zeitschrift für Veterinärkunde (**2**.) erschienen Arbeit die Kjeldahl'sche Methode als unbrauchbar für die N-Bestimmung im Holzmehle erklärt haben. Der Grund, weshalb die genannten Autoren so grofse Differenzen zwischen den einzelnen Bestimmungen nach Kjeldahl gefunden haben, ist dem Vf. unerfindlich, dagegen liegt der Grund, warum dieselben mit der Natronkalkmethode immer bedeutend höhere Resultate erhielten, in der mangelhaften Ausführung derselben. Polansky und Latschenberger haben nämlich die dabei erhaltenen Destillate nicht titriert, weil sie zu stark gefärbt waren (was übrigens bei des Vfs. Verss. niemals der Fall war), sondern mit Platinchlorid eingedampft, wobei durch die organischen Substanzen Reduktion desselben und somit Gewichtsvermehrung des Platins stattfinden mufste. Reines Holzmehl besitzt nach dem Vf. nur einen sehr geringen N-Gehalt, der nach Kjeldahl und mittels Natronkalk übereinstimmend gefunden wird. (ChZ. **14**. 3. 1/1.) Sachsse.

**F. Cochius** und **Theodor Möller**, *Über Stickstoffbestimmungen nach der Schultze-Tiemann'schen (Schlösing'schen) Methode.* Von verschiedenen Seiten wird behauptet, dafs diese Methode zu niedrige Resultate giebt. Die Ursachen, durch welche solche bedingt werden, sind nach den Vff. folgende: Es kommt vor allem und in erster Linie auf die Konzentration der zu verwendenden Reagenzien an, bez. auf die Menge des W., welches man zur Vertreibung der Luft aus dem Apparate benutzt. Ferner ist es nicht ohne Bedeutung, die Menge der angewandten Substanz in passendes Verhältnis zu bringen mit der Gröfse des ganzen Apparates, im besonderen des Entwickelungskolbens und der Gasmefsröhre. Zum Beweise ihrer Behauptung teilen Vff. folgende Versuchsresultate mit: Verwendet wurden: 1. Ein Entwickelungskolben mit langem Halse und 350 ccm Gesamtinhalt. 2. Eine Gasmefsröhre von ca. 150 ccm Inhalt. 3. Eine Eisenchlorürlsg., erhalten durch Lösen von 70 g Eisenchlorür in 100 g W. 4. Eine möglichst konz. Salzsäure (ca. 37%). Angewendet wurden 0,3—0,4 g Kalisalpeter, 5—15 ccm der Eisenchlorürlsg. und die doppelte Menge HCl. Im übrigen wurde genau nach Vorschrift verfahren und alles unnötige Kochen zum Austreiben der Luft aus dem Apparate vermieden.

Das Resultat der Analysen ist, wie aus folgender Tabelle ersichtlich, abhängig von der Konzentration der angewendeten Reagenzien, resp. der Menge des zur Vertreibung der Luft zugesetzten W. Die Menge desselben ist in Kubikzentimetern angegeben, darunter befindet sich in Prozenten die Menge des N, welche bei denselben Verss. gefunden wurde:

| 80 ccm | 100 ccm | 120 ccm | 150 ccm | 25 ccm | 40 ccm | 50 ccm |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 13,39 | 13,21 | 13,05 | 13,17 | 13,83 | 13,76 | 13,84 |

(ChZ. **14**. 33. 8/1.) Sachsse.

**L. C. Levoir**, *Über gekühlte Flammen.* Flammen werden durch Einhalten kalter Gegenstände oder Zuführen überschüssiger Luft stark gekühlt und sind in diesem Zustande sehr empfindlich für Gegenstände verschiedener Flüchtigkeit. Hält man z. B. einen Holzspan, der mit essigsäurehaltigem W. gekocht worden ist, in die Flamme eines Bunsenbrenners, so tritt nur die bläuliche Farbe des Arsens auf, ohne daſs die Erscheinung durch die leuchtende Flamme von Kohlenwasserstoffen oder von den Alkalien der Asche gestört wird. (ChN. **61**. 52—53.) BODLÄNDER.

**C. Werner**, *Einfacher Versuch zur Verdeutlichung der Schwefelwasserstoffreaktionen.* Ein rechtwinkliges (15 : 20) Stück Filtrierpapier wird durch eine Falte in zwei Hälften geteilt. Die eine Hälfte wird mit verd. HCl, die andere mit verd. Kalilauge oder Ammoniak benetzt. Auf die Säureseite pinselt man von oben nach unten die Lsg. der Metalle, welche aus saurer Lsg. durch $H_2S$ gefällt werden, auf die alkal. Seite die aus alkal. Lsg. fällbaren Metalle auf. Bringt man das Blatt in ein Becherglas, in dem sich $H_2S$ entwickelt, so treten die charakteristischen Rkk. auf. Man trocknet das Blatt an der Luft und kann es so aufbewahren. (PZtg. **34**. 777. 21/12. 89.) PROSKAUER.

**A. Goldammer**, *Zur Prüfung des Bittersalzes.* Vf. verlangt für das Bittersalz vollkommene Abwesenheit von Chlorverbb., ebenso die Prüfung auf Arsen nach der GUTZEIT'schen Methode nach Zusatz eines Tropfens Jods u. auch auf Alkalien nach der Methode BILTZ. Letztere beruht darauf, daſs die aus den Sulfaten mit Ätzkalk frei gemachten Alkalihydrate durch starken A. nicht gefällt werden, und in der alkoh. Lsg. durch Curcumatinktur erkannt werden können, während der Kalk und die Magnesia darin unl. sind. Die Prüfung der von der Pharm. Germ. I aufgegebenen, von der Österr. Pharmakopöe aber aufgenommenen Methode auf Alkalien giebt, ebenso wie die HAGER'sche Vorschrift (Fällung der MgO mit Ammoniumoxalat) keine richtigen Resultate. Von der Textilindustrie (zur Appretur der Stoffe) wird alkalifreies Bittersalz bevorzugt; da es sich hier um das Magnesiumcarbonat handelt, welches auf den Stoffen durch Soda aus $MgSO_4$ niedergeschlagen wird, so würde etwa vorhandenes Glaubersalz wirkungslos bleiben und verloren gehen. (PCH. **30**. 758—59. 26/12. 89.) PROSKAUER.

**M. E. Pawlow**, *Trennung der Metalle der dritten Gruppe (Al, Cr, Fe, Mn, Zn, Ni, Co) voneinander und von den Metallen der zweiten Gruppe.* Fällt man die saure Lsg. der Metalle dieser beiden Gruppen mit Schwefelammonium unter schwachem Erwärmen, behandelt dann mit HCl bis zum Erscheinen eines Schwefelniederschlages und kocht mit 25% Essigsäure, so erhält man im Nd. die Sulfide des Ni, Co und Zn. Die Lsg. prüft man auf Cr mittels $K_2CO_3$ und $KMnO_4$ nach DONATH. Wenn dasselbe zugegen ist, fällt man mit Schwefelsäure, um Ba und Sr zu entfernen, neutralisiert und gieſst das Filtat in eine Lsg. von NaClO und $K_2CO_3$. Nach etwa halbstündigem Stehen erhält man im Nd. $MnO_2$, einen Teil des Cr (wenn viel Ca-Salze zugegen waren) und die Oxyde von Al und Fe. Den Nd. behandelt man nun mit Salpetersäure und erwärmt die beiden vereinigten Filtrate mit $K_2CO_3$. In Lsg. bleibt dann $K_2CrO_4$ und im Nd. erhält man Sr (Spuren), Ca, Mg, Al und Fe. (8. Kongr. russ. Naturf. und Ärzte in Petersb. [2./14. Jan.]; ChZ. **14**. 125. 29/1.) SACHSSE.

**George Tate**, *Die Bestimmung kleiner Mengen Gold.* Des Vf's. Methode beruht auf der Anwendung des Mikroskops, mit Hilfe dessen es ihm gelingt, den Durchmesser der vor dem Lötrohre oder in der Muffel erblasenen Goldkügelchen genau zu messen und Mengen von nur einem Millionstel Gran (= 0,0 00 0 00 0 648 g) mit einem Fehler von höchstens 10% zu bestimmen. Hauptbedingung ist die Anwendung von gold- und silberfreiem Blei. Dasselbe wird durch fraktionierte Reduktion von möglichst reiner Glätte erhalten. Zur Unters. eines goldführenden Quarzes werden hundert Teile des Erzes mit 200 Tln. Glätte, 200 Tln. Kalinatroncarbonat und vier bis fünf Teilen Weinstein geschmolzen. Dabei dient die Glätte der Hauptmenge nach

neben dem Kalinatroncarbonat zum Verschlacken der Kieselsäure. Das goldhaltige Blei sammelt sich am Boden des Tiegels; durch Streuen von etwas Weinstein auf die Schlacke bewirkt man teilweise Reduktion des darin enthaltenen Bleis, wodurch Spuren von Gold, die noch in der Schlacke enthalten sind, in das geschmolzene Metall am Boden des Tiegels mitgeführt werden. Man trennt von der Schlacke, behandelt diese für sich mit etwas Weinstein, um die Reste des darin enthaltenen Goldes mit reduziertem Blei zu vermischen, bringt dieses zu dem zuerst erhaltenen Blei und setzt das Metall in einer Kapelle der oxydierenden Flamme aus. Die erhaltene Silbergoldlegierung wird in einem Tiegel mit $HNO_3$ erhitzt, die Lsg. wird von dem Gold abgegossen und letzteres durch Dekantieren mit W. gereinigt. Das Goldpulver nimmt man mit etwas reinem Blei auf, das man an den Boden des Tiegels drückt, treibt das Blei in einer Kapelle ab und erhält so ein Kügelchen von reinem Gold (wenn das Erz kein Platin enthielt). Dasselbe wird auf einen Objektträger gebracht, sein Durchmesser wird mikroskopisch gemessen u. das Gewicht des Goldes daraus berechnet. Wegen der Einzelheiten des Verfahrens sei auf das Original verwiesen. (Liverpool, Polytechnic Soc. Nov. 89.; ChN. **61**. 43—46 u. 54—55.) BODLÄNDER.

**G. Gore**, *Empfindliche Probe auf gewisse Unreinheiten im Quecksilber.* Vf. bringt eine Probe reinen und eine Probe des zu prüfenden Quecksilbers, so daſs sie sich nicht berühren können, unter verd. Säure oder Kochsalzlsg. und verbindet die beiden Quecksilberproben leitend durch einen Platindraht mit einem Galvanometer. Bei Anwendung einer Lsg. von 1 gran (0,0648 g) HCl oder $H_2SO_4$ in 120 ccm W. als Elektrolyten konnte noch die Ggw. von:

| 1 Teil | Mg | Zn | Cd | Sn | Cu | Bi | Pb | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| in | 110 000 | 105 000 | 185 | 39 | 15,5 | 9,8 | 5,6 | Millionen |

Teilen Quecksilber nachgewiesen werden mittels eines Galvanometers, dessen geringster Ausschlag durch 0,000 132 58 Volts hervorgerufen werden. Mit einem empfindlicheren Instrument würden also noch kleinere Mengen von Verunreinigungen erkannt werden. Weit geringer ist die Empfindlichkeit bei Anwendung einer verd. Kochsalzlösung. (ChN. **61**. 40.) BODLÄNDER.

**W. Minor**, *Bestimmung des Kadmiums in Produkten der Zinkfabrikation.* Vor kurzem (**89**. II. 940) hat Vf. eine Methode angegeben, um eine genaue Bestimmung des Cd in den Prodd. der Zinkhütten auszuführen. Will man das viermalige Fällen mit $H_2S$ vermeiden, so verfahre man folgendermaſser: Man l. eine bestimmte Menge der zu untersuchenden Substanz in der angegebenen Weise in HCl und fällt zur Trennung des Cd vom Fe mit $H_2S$. Den Nd., welcher immer etwas Schwefelzink mit enthält, wäscht man mit h. W. aus und l. ihn in verd. HCl. Die filtrierte, salzsaure Lsg. erhitzt man sodann zum Sieden und trägt sie in überschüssige verd. Natronlauge ein, welche man gleichfalls zum Sieden erhitzt hat. Das abgeschiedene uml. Kadmiumhydroxyd wird abfiltriert und zur vollständigen Entfernung von Zinkoxydhydrat mehrmals mit 1%iger Natronlauge ausgewaschen. Zuletzt wäscht man noch so lange mit h. W. nach, bis das abfliefsende Waschwasser nicht mehr alkal. reagiert. Filter u. Nd. bringt man noch feucht in einen mit durchlöchertem Deckel versehenen Tiegel, verjagt das W. durch gelindes Erwärmen und glüht dann kurze Zeit im O-Strome. Aus dem erhaltenen CdO ergiebt sich die Menge des Cd. In dem von den Zinkhütten gewonnenen sog. reinen Kadmium kann man die Fällung mit $H_2S$ vollständig umgehen, da dieses Prod. nur geringe Spuren von Fe enthält. (ChZ. **14**. 4. 1/1.) SACHSSE.

**W. Minor**, *Bestimmung des Kadmiums im Galmei.* Bei den üblichen hüttenmännischen Zinkbestimmungen im Galmei pflegt man gewöhnlich das Cd unberücksichtigt zu lassen. Nicht selten jedoch begegnet man Galmeiproben, die einen ziemlich hohen Gehalt an Cd, oft über 3% aufweisen. In solchen Fällen ist es von Interesse, das Erz auf seinen Gehalt an Cd zu untersuchen. Man übersättigt dann

das ammoniakalische Zn u. Cd enthaltende Filtrat mit HCl u. verfährt im übrigen wie Vf. früher (s. o.) beschrieben. (ChZ. **14**. 34. 8/1.) SACHSSE.

**Anton Ihl**, *Tieröl und Lignin.* Etwas Tieröl, verdünnt mit A., auf Holz gegossen und mit konz. Salzsäure oder mäfsig verd. Schwefelsäure versetzt, giebt nach kurzer Zeit eine intensiv rote Farbenscheinung. Dasselbe ist mit Papier, welches Holzcellulose enthält, der Fall. Man kann aber auch diese Farbenrkk. mit allen denjenigen Substanzen direkt hervorrufen, welche bei der Trockendestillation Tieröl geben. Läfst man z. B. die Dämpfe, welche durch Erhitzen von Hornmehl entstehen, auf einen mit HCl befeuchteten Holzspan oder Papierstreifen strömen, so färbt sich dieses rot. (ChZ. **14**. 34. 8/1.) SACHSSE.

**Anton Ihl**, *Tabakssaft und Holzsubstanz.* Ersterer färbt wegen seines Gehaltes an Pyridinbasen einen mit Säure befeuchteten Holzspan rot. Frischer Tabakssaft (aus dem Wassersacke einer Pfeife) kann daher als ziemlich gutes Reagens für Lignin angesehen werden. (ChZ. **14**. 67. 15/1.) SACHSSE.

**Ed. Hirschsohn**, *Zur Unterscheidung des reinen Chininsulfates vom gewöhnlichen Handelschininsulfat.* Die Prüfung beruht auf der Unlöslichkeit des reinen wasserhaltigen Chininsulfates in einem Gemisch von Chlf. u. PAe. 0,2 g der einzelnen Alkaloidsalze wurden mit 5 ccm einer Mischung aus Chlf. mit 30 Vol. % PAe. geschüttelt und sofort filtriert. Das Filtrat wurde mit dem dreifachen Volum PAe. versetzt; es blieb bei Anwendung von chemisch reinem Chininsulfat klar, wurde bei Cinchoninsulfat trübe, zeigte bei Chinidinsulfat Trübung u. Abscheidung von Flocken und enthielt bei Cinchonidinsulfat einen Nd. Enthielt Chininsulfat nur 0,1 % der fremden Alkaloide, so gab der Auszug mit der Bzl.-, PAe.-Mischung auf Zusatz der der 3—4 fachen Menge PAe. Trübungen u. Ndd. (PRu. **29**. 1—4.) BODLÄNDER.

**A. Bujard** u. **A. Klinger**, *Zum Nachweis des Alkannafarbstoffes.* Der Nachweis des Alkannafarbstoffes in dem WEISSMANN'schen Schlagwasser erfolgte durch spektroskopische Prüfung des Farbstoffes, der mit Äther aus der ammoniakalisch gemachten, mit W. verdünnten Tinktur ausgezogen wurde. (ZAng. 1890. 26—27. Stuttgart.) BODLÄNDER.

**Julius Tóth**, *Bestimmung der Weinsäure in den weinsäurehaltigen Materialien.* Die ursprünglich von GOLDENBERG, GEROMONT u. Co. angegebene Methode der Weinsäurebestimmung (ZA. **22**. 270), wurde von LORENZ (**88**. 309) modifiziert, worauf dann GOLDENBERG, GEROMONT u. Co. ebenfalls eine Modifikation ihrer ursprünglichen Methode veröffentlichten (**88**. 646). Endlich wurde von BORSSNECK (**89**. I. 555) eine weitere Modifikation desselben Verfahrens empfohlen. Vf. hat diese drei Methoden eingehend geprüft, und mufs nach dem Ausfall seiner Verss. die nach LORENZ modifizierte Methode für die beste und in allen Fällen anwendbare halten. Von BORSSNECK wurde noch die Möglichkeit eines neuen Verfahrens angedeutet. Davon ausgehend, dafs ein Molekül Weinstein ein halbes Molekül Antimonoxyd zu l. vermag, hätte man die Weinhefe mit überschüssigem $Sb_2O_3$ zu kochen und im Filtrate das gelöste Oxyd zu bestimmen. Verss., welche Vf. in dieser Richtung anstellte, führten indes zu keinem befriedigenden Resultate. (ChZ. **14**. 63—64. 15/1.) SACHSSE.

**M. Kühn**, *Über Zuckerbestimmung in der Milch.* Nach den von SCHMÖGER angestellten Verss. (**84**. 959; **85**. 971) ergiebt bei Anwendung reiner Milchzuckerlsg. die gewichtsanalytische und polarimetrische Bestimmung gute Übereinstimmung, dagegen auffallende Differenzen bei Anwendung eiweifsfreien Milchserums. Nach den Verss. des Vf.'s giebt die TOLLENS'sche Methode (mit Essigsäure und Bleiessig die Eiweifsstoffe gefällt) bessere Übereinstimmung mit der SOXHLET'schen (nach Phosphorwolframsäurefällung), wenn man bei ersterer nur so viel Serumlsg. (nach RITTHAUSEN hergestellt) verwendet, dafs sie nach dem Kochen noch eine bläuliche Farbe besitzt. Hatte man dagegen so viel Zuckerlsg. verwendet, dafs nach der Reduktion die Fl. grünlichblau oder schon schwach grünlich gefärbt war, so gab diese Bestimmung

ca. 0,1—0,15% zu wenig. Bei den polarimetrischen Bestimm. wurde zuerst das Caseïn durch Essigsäure gefällt u. in der filtrierten Molke die übrigen Proteïnstoffe entweder mit Bleiessig bei Siedehitze oder in der Kälte mit Phosphorwolframsäure bestimmt. Die nach dem Bleiessigverfahren erhaltenen Resultate stimmten im Durchschnitt so ziemlich mit denen nach SOXHLET überein, dagegen wurden nach der Phosphorwolframsäuremethode bedeutend (durchschnittlich 0,1%) höhere Zahlen als mit Bleiessig gefunden. Vf. glaubt trotzdem aus verschiedenen Gründen, vorläufig noch von der Empfehlung der letzteren Abstand nehmen zu müssen, empfiehlt dafür aber, wo man das genauere SOXHLET'sche Verfahren nicht anwenden will, die Bleiessigmethode. Es ist überhaupt sehr schwer, im Handel eine gleichmäfsig wirkende Phosphorwolframsäure zu erhalten. Weitere Mitteilungen stellt Vf. in Aussicht. (MZ. **18**. 925—26. Proskau. Milchw.-Institut.) PROSKAUER.

**W. Fleischmann**, *Sachliche Berichtigung.* Zur Arbeit von M. KÜHN (s. nächste Nr.) über die Berechnung des Fettgehaltes nach der FLEISCHMANN'schen Formel bemerkt Vf., dafs man bei Benutzung derselben hinsichtlich *t* u. *f* nie vergessen darf, dafs der Wert von n nicht absolut, sondern annähernd konstant ist, u. dafs also die Berechnungen nur sehr annähernd richtige Ergebnisse liefern. Diese Angabe befindet sich bereits in der Abhandlung, welche die Herleitung der Zahlenwerte giebt (JLw. 1885. 251—69). In derselben Abhandlung befindet sich noch eine Gleichung, welche es ermöglicht, die Zahlenwerte der Formel den mit den individuellen Eigenschaften und den Verhältnissen der Milchkühe wechselnden Werten von n (D der fettfreien Trockensubst.) jederzeit sofort anzupassen. (MZ. **18**. 984—85. [20/11. 89.] Königsberg.) PROSKAUER.

**St. Bondzynski**, *Über die von Werner Schmidt vorgeschlagene Methode der Fettbestimmung in der Milch.* Vf. erhielt gleichfalls nach diesem Verfahren (vgl. **88**. 1140) recht brauchbare Resultate. Er benutzte zu den Verss. den beistehend (Fig. 45) abgebildeten Apparat. In die Kugel *a* werden 10 g Milch gegeben und 10 ccm kaltgesättigter HCl zugesetzt, worauf man über freiem Feuer erhitzt. Die Fl. kommt in ruhiges Sieden, ohne aufzuschäumen, die kugelförmige Erweiterung wirkt als Schutzraum dagegen. Nachdem sich die anfangs ausgeschiedenen Eiweifsstoffe wieder vollständig gelöst haben, kühlt man die Lsg. auf etwa 40° ab, versetzt mit mindestens 30 ccm Ä., schüttelt tüchtig durch und läfst bei Zimmertemperatur oder besser in einem Wasserbade bei 40° 15—20 Min. stehen. Die Milchsalzsäurelösung steht jetzt über dem Teilstrich 24 der Skala b. Der Schaum, der sich an der Grenze beider Fll. ansammelt, setzt sich, wenn Röhre b nicht zu eng ist, rasch ab. Nun wird die Menge der Ätherfettlösung an der Skala b und d genau abgelesen, davon 20 ccm in ein tariertes Kölbchen gegeben, der Ä. verdunstet und das zurückgebliebene Fett getrocknet und gewogen. (ChZ. Rep. **14**. 20. 11/1.) SACHSSE.

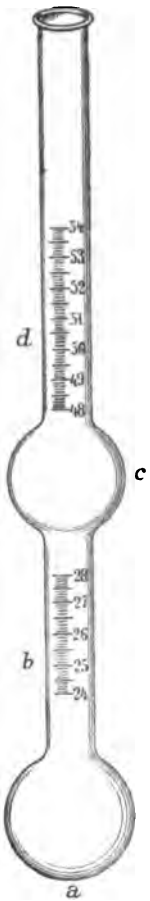


Fig. 45.

**Fred. Guthrie**, *Bestimmung der Fettsäuren im Türkischrotöl.* Man verseift das Öl mit wss. Natronlauge in der Wärme, zersetzt mit $H_2SO_4$, erwärmt ½ Stunde auf dem Wasserbade und gieſst die Fettsäuren auf ein gewogenes Filter, bringt mit h. W. die im Kolben zurückbleibenden Fettsäuren ebenfalls auf das Filter, wäscht mit h. W. aus, bis dasselbe von Säuren frei abfliefst, trocknet bei 100° und wägt. Man erreicht hierdurch, dafs die Sulfofettsäuren zers. und von $H_2SO_4$ befreit werden; man kann also, ohne dafs Schwärzung eintritt, bei 100° trocknen. Da ferner die freien

Fettsäuren in h. W. so gut wie unl. sind, kann man sie durch das Waschen vollständig von der $H_2SO_4$ befreien. Endlich wird auch das im Türkischrotöl enthaltene freie Öl verseift, und dessen freie Fettsäure wird gleichfalls bestimmt. (ChN. 61. 52.)

BODLÄNDER.

**L. de Koninck**, *'Die Jodadditionszahl und deren Benutzung bei der Feststellung von Verfälschung des Schmalzes mit Baumwollsamenöl.* Bei der Jodierung mit einem Gemisch der Lagg. von Jod und Quecksilberchlorid in absolutem A. übt auch das Chlor einen Einfluſs aus, indem die Rk. stattfindet $C_{18}H_{34}O_2 + Cl + J = C_{18}H_{34}(ClJ)O_2$. Zu berücksichtigen ist bei der Bestimmung der Jodadditionszahl, daſs im Schmalz nur die Ölsäure Jod aufnimmt. Besteht aber ein Schmalz vorwiegend aus den Glyceriden der Stearinsäure und der Palmitinsäure, so kann es mit viel Baumwollsamenöl versetzt werden, ohne daſs die Jodadditionszahl über die Norm steigt. Dies ist bei manchen von den amerikanischen Fabriken gelieferten Schmalzsorten der Fall, die durch Vermischung der Rückstände von der Abpressung des Lardöls mit Baumwollsamenöl erzeugt werden. Da die Ölsäure des Baumwollsamenöles eine höhere Jodadditionszahl (135) besitzt, als die des reinen Schweineschmalzes (93), so ist es, um Verfälschungen sicher nachzuweisen, zweckmäſsig, aus einem zu untersuchenden Schmalz die Ölsäuren abzuscheiden und deren Jodadditionszahl zu bestimmen. Man verseift zu diesem Zwecke 3 g des Fettes mit einer frisch bereiteten alkoh. Kalilösung bei möglichstem Luftabschluſs, neutralisiert unter Zusatz von etwas Phenolphtaleïn mit Essigsäure und trägt die Lag. in eine kochende Bleiacetatlösung (3 g auf 200 ccm W.) ein. Man wäscht erst mit h. W., dann mit Ä. die ausgefallene Bleiseife aus, zers. mit HCl und schüttelt die Ölsäure mit Ä. aus. Die äth. Lag. bringt man auf 200 ccm, verdunstet 50 ccm davon zur Trockne, nimmt den Rückstand mit A. auf und titriert unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator mit $^1/_{10}$-Normalnatriumcarbonat (1 ccm der $^1/_{10}$-Sodalösung = 0,0282 g Ölsäure). Man miſst jetzt soviel von der äth. Lag. ab, daſs darin 0,5 g Ölsäure enthalten sind, verjagt den Ä. in einem trockenen $CO_2$-Strome, löst den Rückstand sofort in 50 ccm von HÜBL's Reagens (25 g J und 30 g $HgCl_2$ auf 1000 ccm A.), läſst 12 Stunden im Dunkeln stehen, setzt zur Lag. sich ausscheidenden Fettes 15 ccm Chlf. zu und titriert mit $^1/_{10}$-Natriumthiosulfat. Zur Kontrolle titriert man 50 ccm von HÜBL's Reagens mit 15 ccm Chlf. für sich. (NedPh. 1890. 22; ApZ. 5. 28.) BODL.

**E. Preuſs**, *Zur quantitativen Bestimmung des Invertzuckers mittels Soldaïnischer Lösung.* Für die Bestimmung des Reduktionsvermögens von Invertzucker muſs man sich einer Lag. von bestimmtem Kupfergehalt und Alkalitätsgrad bedienen. Am besten wird dieselbe dargestellt durch Eintragen von 15,9 g Kupfervitriol in eine h. Lag. von 594 g Kaliumdicarbonat und Auffüllen bis zu 2000 ccm, nachdem der ursprünglich entstandene Nd. sich gel. hat und die Fl. erkaltet ist. Diese Lag. hat D.1,1789 und ist von befriedigender Haltbarkeit. Für den Wirkungswert dieser Lag. ist die Kochdauer von Bedeutung, da die Kupferausscheidung mit derselben zunimmt. Am besten ist es, 150 ccm der Reduktionsflüssigkeit über freier Flamme zum Sieden zu erhitzen, die Invertzuckerlösung zuzufügen und genau 10 Minuten zu kochen. Die Menge des ausgeschiedenen Kupfers sinkt, auf die Einheit von Invertzucker berechnet, mit der Zunahme des Invertzuckers; innerhalb der Grenzen von 5—80 mg Invertzucker gilt für die Menge y des ausgeschiedenen Kupfers in Milligramm die Gleichung: $y = 2{,}2869 + 3{,}299x - 0{,}004101x^2$, wo x die Anzahl der Milligramme Invertzucker bedeutet. Es werden also ausgeschieden durch:

| | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 | 55 | 60 | 65 |
| 18,8 | 34,9 | 50,9 | 66,6 | 82,2 | 97,6 | 112,7 | 127,8 | 142,4 | 157,0 | 171,3 | 185,5 | 200,4 |

70 75 80 mg Invertzucker

213,1 226,6 240,6 mg Cu

(DZJ. 1889. 1414; ZRüb. 1890. 18—21.) BODLÄNDER.

**J. Jesser**, *Beitrag zum Vergleich der Rübenextraktionsmethode Scheibler's und der warmen Wasserdigestion nach Pellet.* Es wurden nach beiden Methoden Rüben im zweiten Wachstumsstadium untersucht, in denen infolge der Samenbildung wahrscheinlich neben Rohrzucker auch dessen physiologische Umwandlungsprodd. vorhanden sind. Aber auch für diese abnormen Rüben lieferten beide Methoden Ergebnisse, die nur um 0,1% voneinander abweichen, indem bald die Alkoholextraktion, bald die Digestion mit warmem W. zu etwas höheren Zahlen führte. (ÖU. **18**. 593—94.) BODLÄNDER.

**A. Frolda**, *Beitrag zur Rübenuntersuchung.* REINKE hat gezeigt, daſs die Färbung, die Rübensaft zuweilen an der Luft annimmt, von einem Körper herrührt, der durch Bleiessig gefällt wird. Es ereignet sich aber oft, daſs auch nach der Bleiessigfällung der Saft nachdunkelt und nicht polarisiert werden kann. Durch einen Zusatz von 1—2 Tropfen $NH_3$ zum Filtrat des Bleind. und nochmaliges Filtrieren gelingt es, in solchen Fällen eine farblose, zur Polarisation geeignete Fl. zu erhalten. Der Zusatz von $NH_3$ beeinträchtigt das Ergebnis der Polarisation, wie Vf. in zahlreichen Versa. fand, gar nicht oder doch nur in minimaler Weise. (ÖU. **18**. 594—96.) BODL.

**Anton Seyda**, *Bestimmung organischer u. anorganischer Gifte in Leichenteilen.* Vf. teilt seine Erfahrungen und Beobachtungen hierbei mit. Da es sich bei Unters. von Leichenteilen in der Mehrzahl der Fälle darum handelt, nachzuweisen, ob überhaupt in denselben ein fremdartiger Stoff enthalten sei, welcher die menschliche Gesundheit zu schädigen im Stande war, derartige allgemein gehaltene Aufträge aber in ihrer Ausführung die allerschwierigsten sind, so giebt Vf. den Gang der Unters., wie er ihn unter solchen Umständen einhält u. während seiner mehrjährigen Thätigkeit am chemischen Untersuchungsamte der Stadt Breslau bewährt gefunden hat. (ChZ. **14**. 31—32. 8/1. 51—53. 11/1.) SACHSSE.

**Léo Vignon**, *Analyse der Speisewässer für Dampfkessel.* Vf. bespricht zunächst diejenigen Stoffe der natürlichen W., welche die Inkrustationen der Kessel bewirken, und die Mittel, um diese zu beseitigen. Erstere sind natürlich die Dicarbonate und der Gips. Was die Beseitigung derselben anlangt, so stützt sich Vf. in diesem Punkte namentlich auf die Ansichten von A. ROSSEL, welcher die alleinige Verwendung von $Na_2CO_3$ empfiehlt. Dieses Salz setzt sich mit den Dicarbonaten von Kalk und Magnesia zu Natriumdicarbonat und Ca- oder Mg-Carbonat, mit $CaSO_4$ oder $MgCl_2$ in bekannter Weise um, darf aber nicht im Überschusse angewandt werden, weil sonst konz. Lagg. desselben entstehen können, die den Kessel angreifen. Es ist also notwendig, in dem zur Kesselspeisung verwandten W. die halb gebundene $CO_2$ und den Gips, sowie $MgCl_2$ zu bestimmen, wozu Vf. zwei rasch auszuführende Methoden angegeben hat (**88**. 1040. **89**. 114), deren Ausführung er hier nochmals mit allen Einzelheiten beschreibt. (BPar. [3.] **2**. 596—603. 5/11. 89.) SACHSSE.

**Léo Vignon**, *Bemerkungen über eine neue Methode zur Analyse der Speisewässer für Dampfkessel.* Vf. bemerkt, daſs das bei der Ausführung seiner Methode der Wasseranalyse (s. **88**. 1040. **89**. I. 114 u. vorstehende Mitteilung) gebrauchte destillierte W. durch vorheriges Kochen $CO_2$ frei gemacht sein muſs. Das Kochen muſs in einem Porzellan- oder Platingefäſs vorgenommen werden, nicht in einem Glasgefäſse, in welchem das W. alkal. wird. (BPar. [3.] **3**. 2—4.) SACHSSE.

**Frédéric Reverdin u. Ch. de la Harpe**, *Analyse der Dachschiefer.* BRUNNER hat eine Methode zur Prüfung der Dachschiefer angegeben, welche zerfällt in: 1. Physikalische Prüfung, die Farbe, Struktur, Tenacität, Elastizität, spez. Gew., Klang, mikroak. Prüfung und Imbibitionsvermögen. 2. Chemische Prüfung in bezug auf den Gehalt an Calciumcarbonat und Pyrit, sowie auf die Widerstandsfähigkeit gegen schweflige Säure. Um eine gründliche Ansicht über den Wert dieser Methode zu erlangen, haben die Vff. eine Anzahl alter u. neuer Schiefermuster von unzweifelhaft sicherer Herkunft, sowie einige Schiefer unbekannter Abstammung nach derselben

geprüft. Was die physikalischen Eigenschaften anlangt, so können weder Härte, noch spez. Gew. Anhaltspunkte über ihren Wert darbieten. Auch auf das Imbibitionsvermögen scheint BRUNNER selbst kein allzu grofses Gewicht zu legen. Übrigens erheischt das Verfahren zur Bestimmung desselben dringend einer Verbesserung.

Der Gehalt an Calciumcarbonat kann nicht den gewöhnlich angenommenen Einfluſs auf den Wert der Schiefer haben, da nach den Erfahrungen der Vff. carbonatreiche Schiefer trotzdem den atmosphärischen Einflüssen sehr gut widerstehen. Auch von der Widerstandsfähigkeit der Schiefer gegen schweflige Säure glauben Vff. nicht, daſs deren Bestimmung immer absolut verwendbare Resultate liefert, ohne indes dieselbe als nutzlos bezeichnen zu wollen. Der Gehalt an Pyrit ist schliefslich ebenfalls kein sicherer Anhaltspunkt in bezug auf den Wert eines Schiefers. Vff. haben gefunden, daſs der Gehalt an Pyrit sich auch nach Jahren wenig ändert (z. B. 0,7%, nach 10 Jahren 0,6%). Als widerstandsfähig bekannte Schiefer enthalten zuweilen viel mehr Pyrit als Schiefer, die als schlecht bekannt sind. Der Pyrit kann erst angegriffen werden, wenn die M. porös geworden ist und zu verwittern beginnt. Der chemische Angriff wird vorbereitet durch die ungleichmäſsige Ausdehnung, welche der Schiefer durch die Erwärmung erleidet, und welche lockernd wirkt. Die chemische Wirkung der atmosphärischen Agenzien ist die am wenigsten wichtige, energischer als diese ist die Wirkung der der Holzunterlage entstammenden Gase. (ChZ. **14**. 64—65. 15/1. 94—95. 22/1. 126—27. 29/1.) SACHSSE.

**Alex. von Asbóth**, *Verfälschung des Schweinefettes mit Baumwollsamenöl und dessen Erkennen.* Eine Methode zur Nachweisung haben MUTER und DE KONINGK (**89**. II. 384) gegeben. Dieselbe gründet sich darauf, daſs die Ölsäure des Schweinefettes weniger Jod absorbiert, als diejenige des Baumwollsamenöls. Vf. hat die Methode geprüft, indem er teils reines Schweinefett, teils reines Baumwollsamenöl, teils Gemenge beider nahm. Wie die Resultate der Verss. beweisen, ist zwischen den Ölsäuren des Schweineschmalzes und des Baumwollsamenöls ein wesentlicher Unterschied. Die Säure des letzteren absorbiert mehr Jod. Wenn die Jodzahl des zu untersuchenden Fettes mehr als 94 ist, kann man mit Bestimmtheit behaupten, daſs dasselbe gefälscht ist. Die Analyse ist bequem. Vf. wurde nur durch das Sammeln der Bleiseife u. die Übertragung in das Fläschchen (vgl. die Beschreibung der Methode l. c.) aufgehalten, wobei ein kleiner Verlust unausbleiblich ist. Deshalb ist der Ölsäuregehalt des Fettes wahrscheinlich gröſser, als ihn die Analyse beweist. Die Jodzahl der Ölsäure des Baumwollsamenöls ist 136 und die des Schweinefettes 94. Aus den Mittelzahlen, welche man in Gemengen beider erhält, kann man somit berechnen, wieviel von beiden Ölsäuren vorhanden ist. Vf. hat nun gefunden, daſs das künstliche Baumwollsamenöl 70% Ölsäure enthält, und man kann somit auch die Menge des letzteren finden. In einem Muster war z. B. die Jodzahl 115, was 50% Baumwollsamen-Ölsäure entspricht. Die totale Ölsäure des Musters, durch Titrieren gefunden, war 60%, die Hälfte davon = 30% Ölsäure aus Baumwollsamenöl. Da 70% Ölsäure 100 des letzteren entsprechen, so entsprechen 30 ca. 43% Baumwollsamenöl. (ChZ. **14**. 93—94. 22/1.) SACHSSE.

**W. A. Valon**, *Herstellung von Sauerstoff auf Gasanstalten und dessen Anwendung zur Reinigung von Steinkohlengas.* Wie schon THORNE (**89**. I. 484) hervorgehoben hat, bewirkt ein kleiner Zusatz von Sauerstoff zum Leuchtgas, daſs die Reinigungsm. weit länger aushält, daſs sie fast geruchlos bleibt u. ohne Belästigung der Nachbarschaft ausgewechselt werden kann, und daſs die Leuchtkraft des Gases um 1½ Kerzen gesteigert wird. Eine Verwendung komprimierten Sauerstoffs, wie er im Handel zu beziehen ist, würde zu teuer sein; vorteilhafter ist es, nach dem BRIEN'schen Verfahren (vgl. MÜLLER, **89**. II. 1000) den Sauerstoff in der Gasanstalt selbst zu bereiten. Es werden Stahlretorten mit Bariumoxyd in gewöhnliche Gasretorten gebracht und wesentlich durch die letzteren selbst ohne viel Kohlenverbrauch

auf die gewünschte Temperatur gebracht; die Darst. von Sauerstoff erfolgt bei konstanter Temperatur durch Einpumpen von Luft in die Retorten, wobei der Stickstoff durch Druckventile entweicht, und Absaugen des Sauerstoffs aus dem Bariumsuperoxyd. Der Sauerstoff wird in Behältern gesammelt und in Mengen von 0,6% dem Gase zugesetzt. Vf. berechnet für eine Million cbf eine Ersparnis an dem Reinigungsbetrieb von 5 Mk., für Ersparnis an Raum und Anlagekosten 75 Mk., und für Gewinn an erhöhter Leuchtkraft 125 Mk. Diese Angaben haben aber, wie von Seiten des Referenten in dem vorliegenden Bericht bemerkt wird, nur für englische Verhältnisse Bedeutung, während in Deutschland die Anwendung des Sauerstoffs den Betrieb um 20 Mk. für eine Million Kubikfuſs verteuern würde. Nur wo der Raum sehr beschränkt ist, kann das Verfahren vorteilhaft sein. (Vortrag gehalten in der Versammlung englischer Gasingenieure. — Gas, **32**. 1154—59.) BODLÄNDER.

**Georges Vogt**, *Zusammensetzung der Gesteine für die Porzellanfabrikation in China.* Nach den Unterss. von EBELMEN und SALVÉTAT haben die in China zur Porzellanfabrikation angewandten Gesteine die gleiche Zus. wie in Europa. Durch seine eigenen Unterss. kommt indes Vf. zu dem entgegengesetzten Resultate. Es wurde der Yeou-ko untersucht. Derselbe ist eine Art Pegmatit, der aber sich von diesem dadurch unterscheidet, daſs er sehr stark von konz. Schwefelsäure angegriffen wird. Nach der Analyse des Vf. geht etwa $^1/_3$ des Yeou-ko dadurch in Lsg. Das Gelöste besteht aus Muscovit. Die Anwesenheit so vielen Glimmers in den chinesischen Thonen muſs notwendig auf die Zus. des Porzellans Einfluſs haben. (Cr. **110**. 43—45. [6/1.*].) SACHSSE.

**Max Hetto**, *Beitrag zur Kenntnis einiger Fluorsalze und deren industrieller Werte.* Schmelzt man Magnesiumsulfat mit Fluornatrium, so entsteht die dem Kryolith analoge Verb. $6NaF.Mg_3F_6$. Das Doppelfluorid ist ein weiſses krystallinisches, in W. unl. Pulver, welches u. Mkr. Würfelform erkennen läſst und das Licht nicht polarisiert, also regulär ist. Es verhält sich gegen Säuren wie Kryolith und hat annähernd gleichen F. wie dieses. Vf. glaubt, daſs es für manche industrielle Zwecke den Kryolith ersetzen könnte, doch ist es nötig, daſs eine billigere Methode, Fluornatrium zu gewinnen, gefunden werde. (ZAng. 1890. 45—46. Newcastle-on-Tyne.) BODL.

**Ad. Geniesser**, *Über die Bestimmung des spezifischen Gewichtes von zähflüssigem, schaumigem Sirup u. dgl.* Man füllt den durch mäſsiges Erwärmen dünnflüssig gemachten und mittels Durchseihen durch ein Drahtnetz von Unreinigkeiten befreiten Sirup in ein Pyknometer, bis dasselbe bis etwa $^2/_3$ gefüllt ist, läſst erkalten und wägt. Das Pyknometer wird in einem Öl- oder Salzbade bis zum vollständigen Kochen des Sirups erhitzt, wobei sämtliche Luft an die Oberfläche steigt und dort eine sehr dünnwandige Blasendecke bildet. Man läſst auf 17,5° erkalten, setzt W. zu, welches die Blasenwandungen löst und die Luftblasen zum Aufsteigen und Verschwinden bringt, ohne den Sirup weiter zu lösen, füllt mit W. von 17,5° auf und wägt. Beträgt z. B. das Gewicht des Pyknometers mit Sirup allein 79,4420 g mit Sirup und W. 89,7660 g, so ist das Gewicht des W. 10,3240 g. Faſst das Pyknometer 50 g W. so ist das Volum des Sirups gleich dem Volum von 50—10,3240 = 39,676 g W. und D., wenn das Gewicht des leeren Pyknometers 24,6506 = 79,4420—24,6506 : 39,676 = 1,38097. (ZAng. 1890. 44—45. Halle. Zuckerraffinerie.) BODLÄNDER.

**J. Jesser**, *Über Gärungsprodukte der Raffinose.* Vf. hat raffinosehaltige Füllmasse der Gärung unterworfen und den zum Sirup eingedampften Gärungsrückstand mit Phenylhydrazin behandelt. Er erhielt das Osazon der Melibiose, F. 176—177°, dessen Eigenschaften vollständig mit den von SCHEIBLER und MITTELMEIER (**89**. II. 557) dafür angegebenen übereinstimmen. Vf. veröffentlicht sein Ergebnis nur zur Bestätigung der inzwischen von SCHEIBLER und MITTELMEIER gemachten Angaben. Er glaubt, daſs die Ursache, weshalb manche Melassen schwer vergären, in deren Raffinosegehalt zu suchen ist. (ÖU. **18**. 598.) BODLÄNDER.

**Anton Petersen**, *Sarcina im Biere ohne irgend eine Krankheitserscheinung.* Nach LINDNER sind in der Regel sarcinatrübe Biere auch durch andere schädliche Bakterien und Hefen infiziert, und es erscheint die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dafs den letzteren an der Geschmacksänderung der Hauptanteil zukommt. Wenn dem aber auch so wäre, fährt LINDNER fort, so bliebe doch der Pediokokkus wegen der Trübung, die er verursacht, immer noch einer der furchtbarsten Feinde des Brauers. Rücksichtlich der Trübung, so entgegnet nun Vf., mufs aber doch derselbe Einwand gelten, welchen LINDNER wegen des Geschmackes und Geruches macht. Wenn LINDNER annimmt, dafs der üble Geruch und Geschmack von anderen Organismen herrühren kann, warum dann die Trübung auf Rechnung der Sarcina schreiben. Nachdem es LINDNER nie gelungen ist, durch Aussaat von Sarcina in sterilem Biere oder auf irgendwelche Weise Trübung hervorzurufen, so kann er in keinem Falle etwas mit Sicherheit darüber wissen. Die Veranlassung zu diesen Bemerkungen des Vf. sind Beobachtungen an einem untergärigen Lagerbiere, welches sich durch seinen guten Geschmack und Geruch, sowie seine Klarheit und Haltbarkeit auszeichnete und doch eine reichliche Vegetation von Sarcina in dem Bodensatze enthielt. Die hieraus sich ergebende Vermutung, dafs die sogenannte Sarcinatrübung nicht von Sarcinaarten, sondern von anderen Organismen, die sie begleiten, hervorgerufen werde, wird bestätigt durch die Unters. einer Flasche Bier aus derselben Brauerei, in welcher die unschädliche Sarcina sich befand, aufser dieser aber noch eine grofse Menge sehr langer und dünner Stäbchenbakterien. Dieses Bier wurde nach kurzer Zeit trübe und bekam einen bitteren Geschmack. Man sieht also hier deutlich, dafs die Bakterien, welche die Sarcina begleiten, die Krankheit hervorgerufen haben. Rücksichtlich der Behauptung, dafs die Sarcina sich sehr fest an den Wänden der Flasche ansetze, welche sich deshalb sehr schwer reinigen lassen, bemerkt Vf., dafs seine Sarcinaform sich sehr leicht von den Flaschen entfernen läfst und nur in geringem Grade geneigt ist, sich auf den Wänden der Flaschen abzusetzen. Dagegen bildet sie einen ziemlich lockeren Bodensatz. Um Mifsverständnissen zu entgehen, hebt Vf. zum Schlusse hervor, dafs diese Unters. die Unmöglichkeit einer Sarcinakrankheit in untergärigen Bieren natürlich nicht beweisen. Seine Absicht ist nur, die Aufmerksamkeit der Fachmänner darauf hinzulenken, dafs die Frage noch nicht gelöst ist. Seine Beobachtungen sollen ferner zeigen, wie Vegetationen von Sarcina unter gewissen Umständen beschuldigt werden können, Krankheiten hervorzurufen, obwohl sie keine Schuld daran haben. (ZBr. **13**. 1—4. 19/1.) SACHSSE.

**Emil Chr. Hansen**, *Über die bakteriologische Untersuchung des Wassers und der Luft für Brauereizwecke.* Bei der Wichtigkeit des Gegenstandes mag es gestattet sein, nochmals kurz auf denselben zurückzukommen, obwohl bereits ein Referat (**89**. II. 219) darüber vorliegt. Sobald ein Brauer eine bakteriologische Wasserunters. verlangt, will er wissen, welche Beziehung hat das betreffende W. zur Würze und zum Biere. Befinden sich in dem W. Mikroorganismen, welche sich in diesen Fl. entwickeln und gefährliche Trübungen hervorrufen können? Die hygienische Methode giebt nur darüber Auskunft, wieviel Mikroorganismen sich in Fleischwassergelatine entwickeln, aber nicht wieviel in Würze und Bier. Dafs die meisten Bakterien, welche sich in Gelatine entwickeln, in der Würze und im Biere nicht in gleicher Anzahl sich vermehren, zeigt der Vers. Aber auch das Umgekehrte trifft zu, und ein weiterer Vorwurf gegen die Anwendung der Fleischwasserpeptongelatine ist daher, dafs einige für die Braupraxis sehr wichtige Organismen sich in derselben häufig gar nicht entwickeln. Wenn eine Wasserprobe in Fleischwassergelatine 1500 Kolonien liefert, eine andere dagegen nur 100, so müfste man die erstere als die schlechtere betrachten, wenn es sich um Gelatine und nicht um Bier und Würze handelte. Es kann sich aber sehr oft ereignen, dafs unter den 1500 Vegetationen in der ersteren Probe W. nur sehr wenige, etwa 7 oder 8 sich befinden, welche die Brauerfil. an-

greifen, während dagegen von den 100 Vegetationen in der zweiten Probe die meisten absolut schädlich sind. Diese Zahlen geben also über das, was man zu wissen wünscht, gar keinen Aufschluſs. Was anscheinend das schlechteste W. ist, könnte, wenn die Frage richtig gestellt wird, als das beste sich erweisen, und umgekehrt. Grundregel muſs sein, mit den in der Brauerei selbst verwendeten Fll. Verss. anzustellen. (ZBr. 13. 4—10. 19/1.) SACHSSE.

**E. Ullrich**, *Patentblau und Säureviolett N.* Nach dem den Farbwerken vorm. MEISTER, LUCIUS und BRÜNING (89. I. 832) patentierten Verfahren werden aus Leukoverbb. der Formel $HC<\frac{C_6H_4(OH)m}{(C_6H_4.NR_2)_2}$, worin R Methyl, Äthyl oder Benzyl bedeutet, durch Oxydation basische Farbstoffe dargestellt, von deren Sulfosäuren die Kalksalze als „Patentblau superfein und N" und als „Säureviolett N" in den Handel kommen. Beide Farbstoffe zeichnen sich durch prachtvolle Nuance, auſserordentliches Egalisierungsvermögen, groſse Beständigkeit gegen Alkalien und Kalk und relativ groſse Lichtechtheit aus. Das „Patentblau superfein und N" hat eine rein blaue Nuance ohne Stich ins Violette oder Grüne. Es ist in h. W. all., in k. wl. Betreffs der übrigen Rkk. des Farbstoffes für sich und auf der Faser sei auf das Original verwiesen. Der Körper wird wegen seines groſsen Egalisierungsvermögens als ein Ersatz des Indigkarmins empfohlen, den er wegen seiner übrigen Eigenschaften sogar noch übertrifft. Das „Säureviolett N" hat fast die gleichen Eigenschaften wie das Patentblau; während man aber das Patentblau direkt in die Flotte geben kann, muſs man das Violett vorher in h. neutralen W. lösen. In W. ist der Körper wl. Auch für diesen Farbstoff giebt Vf. zahlreiche Rkk. an und für beide Farbstoffe ausführliche Färbe-, Druck- und Lackvorschriften. (ChZ. 13. 1702—4.) BODLÄNDER.

**Raphael Meldola**, *Notiz über Eikonogen, den neuen photographischen Entwickler.* Vf. macht darauf aufmerksam, daſs er die Amido-$\beta$-naphtol-$\beta$-sulfonsäure, deren Natriumsalz das Eikonogen ist, zuerst dargestellt habe, freilich ohne deren Bedeutung für die Photographie zu erkennen. Er gewann sie durch Reduktion der aus SCHAEFFER's $\beta$-Naphtolsulfosäure erhaltenen Nitroverb. Bequem kann man das Eikonogen auch erhalten, wenn man eine Diazobenzolverb. der SCHAEFFER'schen Säure, einen der ältesten, jetzt nicht mehr sehr wertvollen Azofarbstoffe, der unter dem Namen „Brillantorange" oder „Ponceau 4GB" bekannt ist, reduziert; es entsteht dann die Amidosäure nach der Gleichung:

$$C_6H_5.N_2.C_{10}H_5.SO_3H.OH + 2SnCl_2 + 4HCl = C_6H_5NH_2 + 2SnCl_4 + C_{10}H_5.HSO_3.OH.NH_2.$$

(JSI. 8. 958—59. London Section 2/12. 89.) BODLÄNDER.

**J. Schnaufs**, *Der Formaldehyd und seine Verbindungen in der Photographie.* Die einfachen Aldehyde sind bekannt dafür, daſs sie Silber aus seinen Lesg. leicht reduzieren, und nur ihre äuſseren Eigenschaften mögen bisher ihre Verwendung in der photographischen Technik verhindert haben. Die Aldehyde verbinden sich aber leicht mit den Disulfiten der Alkalien zu ll. krystallinischen Doppelverbb., welche gestatten, sie auf verschiedene Weise bei photographischen Prozessen anzuwenden. Die Gegenwart eines Alkalisulfits ist hierbei von besonderer Bedeutung, namentlich im Entwickler, ebenso gerade die Formylverbb., indem die Ameisensäure schon lange, noch zur Zeit des nassen Kollodiumprozesses als Zusatz zum Entwickler mit Vorteil benutzt wurde. Das oxymethylsulfonsaure Natron (Formaldehydnatriumdisulfit) bewährt sich namentlich im Verein mit kohlensaurem Alkali, sowohl als Zusatz zur reifenden Gelatineemulsion, wie auch zum Entwickler, mag derselbe nun aus Ferrooxalat, aus Pyrogallol oder Hydrochinon bestehen, indem das oxymethylsulfonsaure Natron nicht allein wegen seiner O-absorbierenden Kraft konservierend wirkt, sondern auch die Entwickelung beschleunigt u. Schleier fernhält. Ebenso, obgleich weniger

intensiv, wirken die genannten Verbb. in stark verd. Lsg. bei gleichzeitiger Anwesenheit kohlensauren Alkalis oder Ammoniaks, als Vorbad für belichtete Platten vor der Entwickelung. Benutzt man die alkal. Lsg. in der Weise, dafs man fertige Trockenplatten darin badet und nach dem Trocknen belichtet, so werden ähnliche Wirkungen erzielt, als wenn die obengenannten Verbb. der Emulsion vor dem Reifen zugesetzt worden wären.

Zweifellos beruhen die sensibilisierenden Wirkungen des Formaldehyds u. seiner Verbb. auf der Energie, mit welcher diese Körper Brom und Jod absorbieren, bez. übertragen. Noch kräftiger als der Formaldehyd wirkt die Gegenwart eines oxymethylsulfonsauren Salzes jod-, resp. bromabsorbierend. Mit dem Natronsalze setzt sich auch das Bromsilber in dem Mafse um, dafs oxymethylsulfonsaures Silber, schwefligsaures Silber, Bromnatrium und Formaldehyd gebildet werden. Behandelt man Trockenplatten mit den obengenannten Lsgg., so wird sich nach dem Trocknen nach dem Bade das frei werdende kleine Quantum Formaldehyd nicht völlig verflüchtigen, sondern zum Teil als fester Paraformaldehyd in der Schicht bleiben. Bei der Einw. der Formaldehydverbb. auf Bromsilber in alkal. Lsg. bildet sich möglicherweise auch Bromoform. Die entstehende Ameisensäure u. der Bromwasserstoff werden durch das Alkali des Bades gebunden und tragen ihrerseits wohl auch zur Klarheit des Bildes bei. Merkwürdigerweise wird das Ag aus Silbernitratammoniaklsg. durch obige Verb. nicht als Spiegel, sondern in pulveriger Form gefällt, was eine weitere günstige Eigenschaft für die photochemische Wirkung desselben sein würde, wenn sie im nassen Prozesse zur Verwendung käme. Doch kommt ihr allein nicht die Fähigkeit zu, belichtetes Bromsilber zu reduzieren. Diese oxymethylsulfonsauren Salze, zu dem Entwickler der Trockenplatten hinzugefügt, spielen gleichsam die Rolle eines Vermittlers, indem sie die Reduktion sehr erleichtern und schleierverhindernd wirken. Es geht aus dem obigen hervor, dafs die Beifügung eines oxymethylsulfonsauren Alkalis zur Emulsion vor dem Reifungsprozesse besonders günstig wirkt, u. dieselbe ist auch für orthochromatische Emulsionen zu empfehlen. (ChZ. 13. 1633. 11/12. 89.) SACHSSE.

**Pierre Mercier**, *Tönung der photographischen Silberbilder mit Platin und Metallen der Platingruppe.* Die dahin gerichteten Verss. haben bis jetzt kein zufriedenstellendes Ergebnis gehabt. Wendet man Platinchlorid an, so wird das Bild vernichtet und verschwindet, weil das Silber in Chlorid übergeht, ohne dafs ein Nd. von Pt dafür auftritt: $2Ag + PtCl_4 = 2AgCl + PtCl_2$. Wendet man aber gleichzeitig eine Mineral- oder organische Säure und Platinchlorür an, so werden die Bilder rasch schwarz, indem sie vorher sehr angenehme purpurne Abtönungen annehmen. Zwei Atome Silber werden dabei durch 1 Atom Pt ersetzt: $2Ag + PtCl_2 = 2AgCl + Pt$. Die Metalle der Platingruppe geben ähnliche Resultate. Palladium, Iridium, Osmium geben unter denselben Verhältnissen besondere Töne. Als allgemeine Regel kann man aufstellen: Jede Tönung mit Platin oder einem Metalle der Platingruppe mufs mit saurer Fl. und einem Chlorür (sel au minimum) ausgeführt werden. Vf. giebt Anweisung zur Herstellung der Bäder und zu deren Anwendung. (Cr. 109. 949—51. [16/12.*].) SACHSSE.

**Romyn Hitchcock**, *Eikonogen, verglichen mit Pyrogallol. Eikonogen* (Amido-$\beta$-naphtol-$\beta$-monosulfosäure, $C_{10}H_5.SO_3Na.OH.NH_2$), welches von ANDRESEN in Berlin als Entwickler statt Pyrogallussäure, resp. Hydrochinon vorgeschlagen wurde (89. II. 957), wurde vom Vf. hinsichtlich seiner Wirksamkeit im Vergleiche mit Pyrogall (Pyrogallussäure) geprüft, indem eine Platte exponiert, dann in der Mitte durchgeschnitten und von den beiden Hälften die eine in Pyrogall, die andere in Eikonogen entwickelt wurden. Es wurden verschiedene Lsgg. angewendet: z. B. 0,5 g Pyrogall und 2,5 g Alkali $K_2CO_3$ oder 1,5 g Eikonogen und 2,5 g Alkali je in 100 ccm W. Die Resultate waren folgende: 1. Eikonogen (1,5 g : 100 ccm) liefert kräftigere Nega-

tive mit einer gegebenen Menge Alkali als Pyrogall (0,5 g : 100 ccm). 2. Bei gleicher Menge Alkali und Verringerung des Eikonogens über die Hälfte ist die erzielte Dichtigkeit der mit Pyrogall erlangten nicht ganz gleichwertig. 3. Es läßt sich mit Eikonogen jede gewünschte Dichtigkeit erreichen, dabei liefert dasselbe einen schönen, bläulichschwarzen Ton, während Gelbfärbung nie vorkommt; es neigt ferner zur Weichheit und Zartheit, mit anscheinend sehr feinem Niederschlage im Negative. 4. Eikonogennegative kopieren schneller als Pyrogallnegative von anscheinend gleicher Dichtigkeit. 5. Eikonogen ist ein billigerer Entwickler als Pyrogall, weil der gemischte Entwickler wiederholt verwendet werden kann. (PhotA. **637**. 1—5. 1/1. Washington. Vortrag, gehalten in der Chem. Ges.) WACHTER.

## Patente.

**J. R. Geigy & Co.**, Basel. *Darstellung eines blauvioletten Farbstoffes durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf Gallaminsäure.* In gleicher Weise, wie durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf Gallussäure und deren Ä. (Patent No. 19580 u. No. 45786); (vgl. Bd. 3 S. 640 u. Bd. 10 S. 18) blauviolette Farbstoffe gebildet werden, entsteht auch aus der Gallaminsäure durch Kondensation mit salzsaurem Nitrosodimethylanilin in wässeriger, alkoholischer oder essigsaurer Lsg. ein blauvioletter Farbstoff, welcher sich in Form seiner Bisulfitverb. zum Druck eignet. (Pbl. **10**. 757. DRP. 48996. 19/2. 89.)

**Badische Anilin- und Sodafabrik**, Ludwigshafen a. Rhein. *Darstellung von Chinolin- und Pyridinderivaten des Rosanilins.* Ersetzt man in dem bekannten Verfahren der Darst. von Anilinblau durch Erhitzen von Rosanilin mit Anilin die letztere Base durch Chinolin oder Pyridin, so findet unter Austritt von Ammoniak Bildung entsprechend substituierter Rosaniline statt. Dieselben sind basische Farbstoffe, welche ungebeizte und tannierte Baumwolle, sowie Wolle und Seide violett färben. (Pbl. **10**. 757. DRP. 49008. 11/4. 89.)

**A. Leonhardt & Co.**, Mühlheim, Hessen. *Darstellung von m-Amidophenolen.* Resorcin geht durch Einw. von Ammoniak bei hoher Temperatur unter Austausch eines Hydroxyls gegen den Ammoniakrest in m-Amidophenol über. Verwendet man bei dieser Rk. substituierte Ammoniake, wie Dimethylamin, Diäthylamin, bezw. deren Salze, so entstehen die entsprechenden substituierten m-Amidophenole, Dimethyl-m-Amidophenol, bezw. Diäthyl-m-Amidophenol. (Pbl. **10**. 757. DRP. 49060. 1/12. 88.)

**Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.**, Elberfeld. *Darstellung gelb- bis rotbrauner im alkalischen Bade färbender Azofarbstoffe aus Chrysoïdin.* An Stelle der im Hauptpatent geschützten Einw. der Tetrazoverbb. von Benzidin, Tolidin, Diamidodiphenoläther, Diamidostilben, p-Phenylendiamin und deren Sulfosäuren auf die dort speziell genannten Chrysoïdine läßt man hier die Tetrazoverbb. von Benzidin, Tolidin, Diamidodiphenoläther und Diamidostilbendisulfosäure auf die folgenden Chrysoïdine einwirken. Chrysoïdin aus:

Toluidin + m-Phenylendiamin,
Xylidin + m-Phenylendiamin,
Cumidin + m-Phenylendiamin,
Toluidinsulfos. + m-Phenylendiamin,
Xylidinsulfos. + m-Phenylendiamin,
Cumidinsulfos. + m-Phenylendiamin,
Amidophenolä. + m-Phenylendiamin,
α-Naphtylamin + m-Phenylendiamin,
β-Naphtylamin + m-Phenylendiamin,
Anilin + m-Toluylendiamin,
Toluidin + m-Toluylendiamin,
Xylidin + m-Toluylendiamin,
Cumidin + m-Toluylendiamin,
Sulfanilsäure + m-Toluylendiamin,
Toluidinsulfosäure + m-Toluylendiamin,
Xylidinsulfosäure + m-Toluylendiamin,
Cumidinsulfosäure + m-Toluylendiamin,
Amidophenoläther + m-Toluylendiamin,
α-Naphtylamin + m-Toluylendiamin,
β-Naphtylamin + m-Toluylendiamin,
α-Naphtylaminsulfos. + m-Toluylendiamin,
β-Naphtylaminsulfos. + m-Toluylendiamin.

(Pbl. **10**. 781. DRP. 49138. 23/11. 88. I. Zus. Pat. zu 44954. 10/11. 87; **38**. 1601.

**Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.** *Darstellung von gelb- bis braunroten, im alkalischen Bade färbenden Azofarbstoffen aus Chrysoïdin.* An Stelle der im Hauptpatent u. dessen Zusatzpatent No. 49138 angegebenen Einw. der Tetrazoverbb. von Benzidin, Benzidinsulfon, Tolidin, Tolidinsulfon, Diamidodiphenoläther, Diamidostilben, p-Phenylendiamin u. deren Sulfosäuren auf 2 Mol. Chrysoïdin vereinigt man hier die Tetrazoverbb. der oben genannten Diamine mit 1 Mol. eines Amins, Phenols, deren Sulfo- oder Carbonsäuren, als: m-Phenylendiamin, Sulfanilsäure, $\alpha$-, bezw. $\beta$-Naphtylamin, sowie deren Mono- und Disulfosäuren, ferner Phenol, Salicylsäure, $\alpha$-, bezw. $\beta$-Naphtol und deren Sulfosäuren zu Zwischenprodd. u. läfst dieselben auf 1 Mol. der im Handel unter dem Namen „Chrysoïdine“ bekannten Farbstoffe einwirken. Diejenigen Farbstoffe, welche sich von Zwischenprodukten herleiten, die keine Sulfo- oder Carboxylgruppe und als zweiten Komponenten kein Chrysoidin, welches eine Sulfogruppe besitzt, enthalten, sind in W. unl. und können durch Sulfieren auf bekannte Weise wasserlöslich gemacht werden. (Pbl. **10**. 781. DRP. 49139. 6/12. 88. II. Zus.-Pat. zu 44954. 10/11. 87; **88**. 1601. — I. Zus.-Pat. zu 49138. 23/11. 88. s. vorst.)

## Notizen.

**D. Mendelejeff,** *Versuch eines der Prinzipien von Newton's Naturphilosophie auf die Chemie anzuwenden.* (Royal Inst. of Great Britain [31/5.*]; ChN. **60**. 1—4 und 15—17.)

**St. Pagliani,** *Über die Zusammendrückbarkeit des Wassers und alkoholischer Mischungen.* (RAL. [4.] **5**. 1. Sem. 777—85. [2/6.*].)

**St. Pagliani,** *Über die Zusammendrückbarkeit einiger Kohlenwasserstoffe und Alkohole und über deren Tensionskoeffizienten und spezifischen Wärmen bei konstantem Volum.* (RAL. [4.] **5**. 1. Sem. 885—92. [2/6.*].)

**G. Magnanini,** *Über das Emissionsspektrum des Ammoniaks.* (RAL. [4.] **5**. 900—8. [16/6*.] Padua. CIAMICIAN's Lab.)

**G. Magnanini,** *Über das Absorptionsspektrum des Nitrosylchlorides.* (RAL. [4.] **5**. 908—11. [16/6.*] Padua. CIAMICIAN's Labor.)

**F. Neesen,** *Einige Änderungen an der Quecksilberpumpe ohne Hahn* **81**. 258. (ZI. **9**. 343—45.)

**Ch. Rolland,** *Vergleichende Untersuchungen über die Verwendung von Natronsalpeter und schwefelsaurem Ammoniak.* (Bied. **18**. 508—11.)

**E. Heiden,** *Stallmistversuche.* (Ber. üb. d. Thät. d. agrik. Vers.-Stat. Pommritz 1888; Bied. **18**. 794.)

**E. Güntz,** *Düngungsversuche auf leichten Sandparzellen* (Ber. üb. d. Thät. der agrik. Vers.-St. Pommritz 1888; Bied. **18**. 796.)

**E. Güntz,** *Düngungsversuche auf schwerem Boden.* (Bied. **18**. 797.)

**Ulbricht,** *Düngungsversuche mit verschiedenen Phosphaten.* (Der Landbote. 1887. 659—62; Bied. **18**. 798.)

**F. Wagner,** *Über Düngungsversuche im Donaumoos auf Wiesen und Ackerland.* (Ztschr. d. landw. Vereins in Bayern **78**. 4—29; Bied. **18**. 801.)

**Versuchsstation Nordcarolina,** *Über das Verhältnis der Meteorologie und einiger physikalischen Eigenschaften des Bodens zum Pflanzenwachstum.* (Bied. **18**. 435—44. Juli.)

**E. Ebermayer,** *Einfluſs des Waldes und der Bestandesdichte auf die Bodenfeuchtigkeit und die Sickerwassermengen.* (Bied. **18**. 581—85. Sept.)

**E. Wollny,** *Einfluſs der Pflanzendecke und der Beschattung auf die physikalischen Eigenschaften des Bodens.* (Bied. **18**. 585—601. Sept.)

Schluſs der Redaktion: den 11. Februar 1890.

Chemisches Central-Blatt.

1890 Band I. No. 10. 5. März.

# Übersichten.

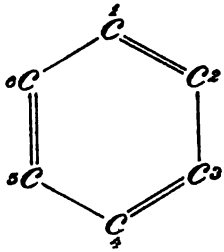
## Organische Chemie.

**Über die Konstitution des Benzols,** von V. WACHTER. Seit den letzten drei Jahren ist die Frage nach der Konstitution des Benzols wieder in den Vordergrund der chemischen Tagesfragen gerückt, da eine Reihe von Unterss. in dieser Hinsicht, welche sowohl rein experimentell-chemischer als auch physikalischer Natur (Krystallsystem, Verbrennungswärme, Lichtbrechungsvermögen) sind, zum Teil für, zum Teil gegen die bisher als ziemlich sicher geltende KEKULÉ'sche Formel sprechen. Deshalb ist es vielleicht von Interesse, zusammenfassend den gegenwärtigen Stand dieser Frage darzulegen, um eine Übersicht über die wichtigsten Beweise und Gegenbeweise zu bekommen. Bei dieser Übersicht können aber vor allem diejenigen Benzolformeln aufser Acht gelassen werden, welche den ersten Anforderungen an eine solche widersprechen. Soll eine Benzolformel richtig sein, so mufs sie zunächst folgenden Fundamentalsätzen genügen:

1. Die sechs Wasserstoffatome sind im Benzol unter identischen Bedingungen vorhanden, d. h. sie sind gleichwertig.
2. Es existieren nicht mehr als drei Reihen isomerer Diderivate des Benzols.

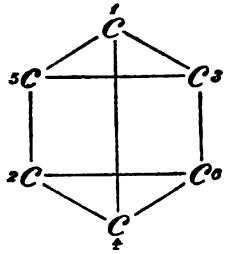
Aufser diesen Fundamentalsätzen ist aber weiter bei Betrachtung der Konstitution des Benzols zu berücksichtigen, dafs dasselbe beim Erhitzen von Acetylen, $CH \equiv CH$, durch Polymerisation entsteht, so dafs sowohl im Benzol, wie im Acetylen, an jedes Kohlenstoffatom ein Wasserstoffatom angelagert ist, ferner dafs das Naphtalin, $C_{10}H_8$, welches sicher wenigstens einen Benzolkern besitzt, und dessen zweiter Kohlenstoffkern bei Oxydation des ersten sofort in einen echten Benzolkern übergeht (s. u.), so konstruiert ist, dafs beide Kohlenstoffkerne zwei Kohlenstoffatome in der Orthostellung gemeinschaftlich besitzen. Schliefslich ist noch zu beachten, dafs das Benzol und seine Derivate Additionsprodd. geben, indem durch gewisse Reagenzien 1, 2 oder 3 Bindungen im Kohlenstoffkern $C_6$ gelöst werden, so dafs sich dann 2, 4 oder 6 einwertige Atome oder Atomgruppen an diesen anlagern. Allen diesen Anforderungen genügt diejenige Formel, bei welcher alle sechs Wasserstoffatome gleichmäfsig auf alle sechs Kohlenstoffatome verteilt sind, und die so entstehenden sechs Atompaare CH eine in sich zurücklaufende Verkettung bilden. Da jedes Kohlenstoffatom drei Affinitäten für die Verb. mit anderen zur Verfügung hat, so braucht die Verkettung nicht notwendig einen einfachen Ring zu bilden, sondern kann eine vielfache netzförmige sein. Notwendig ist nur, dafs jedes Kohlenstoffatom in ihr genau so gebunden ist, wie jedes andere. Nimmt man freie Affinitäten (L. MEYER, Mod. Theorien der Chemie, p. 268) an, so genügt dieser Forderung nur die Annahme eines einfachen Ringes aus sechs Gliedern; nimmt man dagegen doppelte Bindung der Kohlenstoffatome durch die überschüssigen Verwandtschaften an, so genügen ihr nur zwei der überhaupt möglichen fünf ringförmigen Atomanordnungen. Solche möglichen Schemata, welche nach L. MEYER nicht die Meinung ausdrücken sollen, dafs die Atome räumlich im Kreise geordnet seien, sondern welche nur zeigen, mit welchen anderen Atomen jedes derselben unmittelbar verbunden angenommen wird, sind folgende:

I.



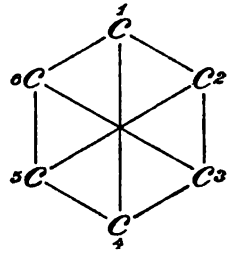

KEKULÉ'sche Formel.

II.



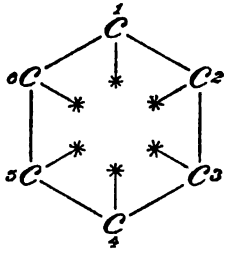

LADENBURG's Prismenformel.

III.



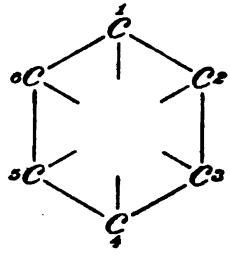

CLAUS'sche Diagonalformel.

IV.




L. MEYER's Formel mit freien Verwandtschaften.

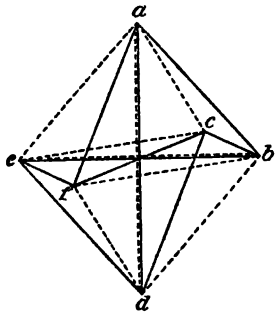
V.




v. BAEYER's zentrische Formel.

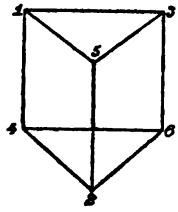
Benzolformeln räumlicher Anordnung wurden folgende vorgeschlagen und diskutiert:

VI.



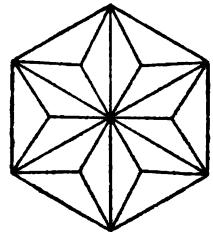

J. THOMSEN's Formel (gezogene Linie)
R. MEYER's Formel (punktierte Linie)
(oktaedr. Form), nach S. A. SWORN.

ad II.



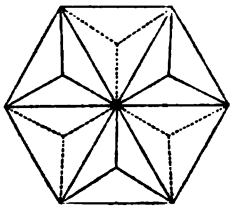

LADENBURG's Prismenformel (s. o.)

VII.



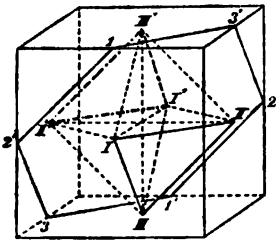
J. E. MARSH.

VIII.



J. E. Marsh.

IX.



F. Herrmann (C. **88**. 1061. Fig. 126.)

Es sollen nun die einzelnen in betracht kommenden Benzolformeln so beschrieben werden, dafs zunächst ihre Vorteile hervorgehoben und dann sowohl die Einwände, welche gegen dieselben gemacht wurden, als auch die Entgegnungen der Verteidiger der Formeln angeführt werden.

1. Kekulé'sche Formel (Schema I.) In diesem Schema steht ein jedes Kohlenstoffatom direkt nur mit zwei anderen in Bindung, und es sind die Kohlenstoffatome abwechselnd einfach und doppelt gebunden. Es genügt der Gleichwertigkeit der sechs Wasserstoffatome, erklärt in sehr einfacher Weise die Bildung des Benzols aus dem Acetylen, und ebenso einfach die Bildung der Additionsprodukte und die Isomerien der Substitutionsprodukte; auch giebt dieses Schema Rechenschaft von den Beziehungen des Benzols zum Naphtalin.

Gegen dieses Schema wurden nun folgende zwei wichtige Bedenken erhoben: Macht man zwischen einfacher und doppelter Bindung der Kohlenstoffatome einen Unterschied, so ist $C^2$ zu $C^1$ in anderer Lage, als dieses zu $C^6$ und dem entsprechend auch die zugehörigen Wasserstoffatome. Es müfsten daher vier oder selbst fünf verschiedene isomere Produkte zweifacher Substitution darstellbar sein, nämlich: zwei o-Verbb., zwei m-Verbb. und eine p-Verb., was der bisherigen Erfahrung widerspricht. Um diese Schwierigkeit zu vermeiden, hat Kekulé (A. **162**. 86) eine Hypothese aufgestellt, welche sich auf die allgemein anerkannte Thatsache gründet, dafs den Atomen innerhalb des Moleküls eine gewisse Beweglichkeit zukommt, d. h. dafs jedes Kohlenstoffatom so oszilliere, dafs es abwechselnd mit seinen beiden Nachbarn in Verbindung oder in Berührung sei, und so die erwähnten Differenzen zum Verschwinden gebracht werden.

Der zweite Einwand, welcher von Jul. Thomsen (B. **15**. 328) gemacht wurde, bezieht sich auf die Verbrennungswärme des Benzols. Der Unterschied der Verbrennungswärme des Dipropargyls (883 230 cal) und des Benzols (787 950 cal) beträgt 95 280 cal. Wegen der Isomerie beider Körper kann nun dieser Unterschied nur aus der verschiedenen Konstitution entspringen. Dipropargyl enthält drei einfache und zwei dreifache Bindungen, Benzol dagegen nach Thomsen neun einfache Bindungen, und beruht der Unterschied der Verbrennungswärme auf dem Einflusse dieser ungleichen Bindungsart der Atome. Sind $v_1$ und $v_3$ die Wärmetönungen der einfachen und dreifachen Bindung, so erhält man:

$$6v_1 - 2v_3 = 95\,280 \text{ c}$$
$$3v_1 - v_3 = 47\,640 \text{ c}.$$

Die Differenz der Verbrennungswärme von 3 Mol. Acetylen (931 350 c) und 1 Mol. Benzol (787 950 c) beträgt 143 400 c.

Daher ist:

$$9v_1 - 3v_3 = 143\,400 \text{ c}$$

oder:

$$3v_1 - v_3 = 47\,800 \text{ c}.$$

Da nun diese Differenz gleich ist derjenigen, welche beim Dipropargyl gefunden wurde, so ist hiermit ein stark wiegendes Argument für die Annahme vorhanden, daſs die Kohlenstoffatome des Benzols durch neun einfache Bindungen verknüpft sind.

Ein weiterer Einwand gegen die KEKULÉ'sche Formel wird von WILLIAM A. TILDEN in seiner Arbeit über die Konstitution der Terpene u. des Benzols (**89**. I. 73) gemacht, wobei in Kürze folgendes entwickelt wird. Da die Terpene meistens das Additionsvermögen vier besitzen, so muſs der sechs Kohlenstoffatome haltige Kohlenstoffkern nicht als eine offene, sondern als geschlossene Kette angenommen werden, und zwar mit meist zwei doppelten Bedingungen, so daſs hierbei den Benzolverbb. entsprechende KEKULÉ'sche Formeln entstehen; diese Verbb. sind aber keine Benzolderivate (HARTLEY, ABNEY, FESTING), so daſs also die KEKULÉ'sche Formel aufgegeben werden muſs.

A. v. BAEYER (**89**. II. 31) hebt die KEKULÉ'sche Formel wieder hervor, indem er sagt, daſs er in der von ihm vorgeschlagenen zentrischen Formel keinen besseren Ausdruck für die bei der Reduktion der Terephtalsäure beobachteten Thatsachen erblicke, wogegen CLAUS (**89**. II. 362) bemerkt, daſs die von BAEYER unter Herbeiziehung der Muconsäure als Parallele der Terephtalsäure gegebene Erklärung der Bildung der $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure nach KEKULÉ's Theorie nicht zutreffend sei, da die fragliche Rk. mit der Dichlormuconsäure ausgeführt worden war, bei welcher der eigentümliche Verlauf der Reduktion durch die gleichzeitige Eliminierung der Chloratome bedingt erscheint; auſserdem hätte man erwarten können, daſs die bei einer solchen Umwälzung erhaltene $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure sehr stabil sein müsse, was nicht der Fall ist. Demnach gäbe die KEKULÉ'sche Formel keinen einfachen, klaren Ausdruck für die Reduktionsvorgänge der Terephtalsäure.

Was schlieſslich den Einwand von BARTH (Wiener Monatsh. I. 869) betrifft, welcher als Beweis gegen die KEKULÉ'sche Formel die Bildung der sogenannten Carboxytartronsäure oder Oxymethintricarbonsäure, $C(OH)(CO_2H)_3$, aus Brenzcatechin mittels salpetriger Säure geltend gemacht hatte, ist zu bemerken, daſs KEKULÉ nachwies, daſs diesem Körper gar nicht die ihm zugeschriebene Konstitution zukomme, sondern daſs derselbe nichts anderes als Dioxyweinsäure der Konstitution $CO_2H-CO-CO-CO_2H$ oder wahrscheinlicher $CO_2H.C(OH)_2.C(OH)_2.CO_2H$ ist.

Die Richtigkeit der KEKULÉ'schen Formel suchte A. GEUTHER (B. **16**. 2290) aus der leichten Entstehung des Chinonhydrodicarbonsäureäthers aus dem Dibromacetessigäther zu beweisen. Besonders aber sprechen die Resultate der Arbeit von BRÜHL (B. **20**. 2288): „Über den Einfluſs der einfachen und der sogenannten mehrfachen Bindung der Atome auf das Lichtbrechungsvermögen der Körper, ein Beitrag zur Erforschung der Konstitution der Benzol- und Naphtalinverbb.", sehr zu Gunsten der KEKULÉ'schen Formel. Es geht aus den Beobachtungen hervor, daſs eine sogenannte doppelte Bindung der Atome niemals zwei einfachen äquivalent ist. Bei Umwandlung der ersteren in die anderen verschwindet das Refraktionsinkrement der Körper gänzlich oder nur teilweise, je nachdem sämtliche mehrfache Bindungen ausgelöst werden oder nur ein Teil derselben. Es kann nach BRÜHL kein Zweifel sein, daſs drei Acetylengruppen im Benzol selbst enthalten sind, entsprechend der Formel KEKULÉ's. Wenn das Benzol aus dem Acetylen in der Weise entstehen würde, daſs drei dreifache oder Acetylenbindungen in neun einfache umgewandelt werden, so ist zu erwarten, daſs das Refraktionsinkrement dreier Acetylenmoleküle 3.2,02 = 6,06 vollkommen oder nahezu verschwindet. Die Molekularrefraktion des flüssigen Benzols sollte dann also um etwa 6,06 geringer sein, als diejenige von drei Molekülen Acetylengas. Die Beobachtungen ergaben:

| | $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$ | Differenz |
|---|---|---|
| 3 Moleküle Acetylen | 27,18 | 1,25 = 3.0,42 |
| 1 Molekül Benzol | 25,93 | |

Es hat nur in sehr geringem Maſse eine Brechungsverminderung stattgefunden, und anstatt 6,06 beträgt die Abnahme nur 1,25. Damit ist erwiesen, daſs die mehrfache Kohlenstoffbindung des Acetylens bei Umwandlung in Benzol keineswegs in lauter einfache umgewandelt worden ist; das Benzol kann daher unmöglich neun einfache Kohlenstoffbindungen enthalten. Da nun beim Übergang von drei Acetylenbindungen in drei Äthylenbindungen eine Refraktionsverminderung von etwa 1,2 = 3.0,4 bewirkt werden muſs, und diese mit dem gefundenen Wert übereinstimmt, so verwandeln sich bei dieser Polymerisation die Acetylenmoleküle zunächst folgendermaſsen: $3HC{\equiv}CH = 3\ -HC{=}CH-$, um alsdann die freigewordenen einfachen Bindungen zur gegenseitigen Verkettung der drei Atomgruppen zu benutzen. Brühl hält somit die Kekulé'sche Konstitutionsformel des Benzols für zuverlässig bewiesen. (Fortsetzung folgt.)

## Anorganische Chemie.

**Schulz**, *Zerlegung der Chloride und Jodide durch Kohlensäure.* Nach Vf. werden die genannten Salze durch $CO_2$ zers. Eine Lsg., welche 5 % NaCl und 0,001 % Methylviolett enthielt, entfärbte sich beim Einleiten von $CO_2$. Dieselbe Rk. trat beim Kaliumjodid ein. (TMon. 1889. Nr. 8; PCH. **21**. 63. 30/1.) Proskauer.

**Röhmann** und **Malachowsky**, *Zerlegung der Chloride und Jodide.* Die Vff. können die von Schulz (s. obiges Ref.) gemachten Angaben über die Zers. der NaCl und KJ durch $CO_2$ nicht bestätigen. Die Ursache der Entfärbung liegt darin, daſs das Methylviolett durch das KJ und NaCl ausgefällt wird, was bei Lsgg., die etwas mehr Methylviolett enthalten, in Form sichtbarer Flöckchen geschieht, im übrigen von selbst nur langsam eintritt, aber durch Erschütterungen, wie sie das Einleiten von Gasen hervorruft, beschleunigt wird. (TMon. 1890. 32; PCH. **31**. 63. 307.) Prosk.

**Henri Gautier** und **Georges Charpy**, *Zustand des Jodes in Lösungen.* Man unterscheidet gewöhnlich die Lsgg. des Jods in zwei Klassen, die braunen Lsgg. (A., Ä. etc.) und die violetten Lsgg. ($CS_2$, Chlf., Bzl. etc.). Unters. man gleich konz. Lsgg. in einer groſsen Anzahl Lösungsmitteln, so zeigte sich folgende Reihenfolge:

*Violett*: Schwefelkohlenstoff, Kohlenstofftetrachlorid, Chlf.

*Rotbraun*: Toluol, Bromäthyl, p-Xylol, Jodäthyl.

*Rot*: Benzol, Äthylenchlorid, Äthylenbromid.

*Braun*: Methylbenzoyl, Essigsäure, Schwefeläther, Alkohol, Aceton.

Die spektroskopische Unters. der Lsgg. der verschiedenen Gruppen zeigte, daſs das Absorptionsspektrum sich kontinuierlich verändert. In den violetten Lsgg. erhält man ein Spektrum, welches sich dem der Joddämpfe nähert, in welchem aber das dunkle Band, statt im Rot, im Gelb beginnt und etwas mehr nach Blau sich fortsetzt. Für die folgenden Gruppen ist diese Verschiebung noch deutlicher. In der zweiten Gruppe bedeckt das Band Grün bis Indigo, in der 3. Mitte des Grün bis Violett, in der 4. ist Blau und Violett vollständig weggenommen.

Vff. haben nun unters., wie weit diese Farbenänderungen mit dem molekularen Zustande des gelösten Jods im Zusammenhang stehen, wobei die Raoult'sche Methode der Gefrierpunktserniedrigung in Anwendung kam. Die folgende Tabelle giebt Auskunft über die auf diese Weise abgeleiteten Molekulargewichte:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Benzol | 330 | Methylbenzoyl | 484 |
| „ | 348 | Äther | 507 |
| „ | 345 | Benzol | 341 |
| Methylbenzoyl | 489 | Schwefelkohlenstoff | 303 |
| „ | 490 | | |

Es entspricht nun $J_4 = 508$, $J_3 = 381$, $J_2 = 254$. Hieraus kann man schliefsen, dafs das Molekül $J_4$ in den braunen Lsgg. sich allmählich spaltet, um sich $J_2$ zu nähern, welches dem dampfförmigen Jod entspricht. Die Hypothese wird unterstützt durch den Einfluſs der Temperatur auf die Farbe der Lsgg. Man beobachtet, daſs die Farbe einer Lsg. sich der der vorhergehenden Gruppen nähert, wenn man die Temperatur erhöht, sich dagegen der der folgenden Gruppen nähert, wenn man die Temperatur erniedrigt. (Cr. **110**. 189—91. [27/1.*].) SACHSSE.

**L. Amat**, *Thermische Untersuchung der Natriumphosphite und -pyrophosphite.* Vf. hat früher (**88**. 884) gezeigt, daſs das saure Phosphit, $PO_3H.NaH$, durch einfache Entwässerung W. verliert und sich in das Pyrophosphit, $P_2O_5H_2Na_2$, umwandelt, welches sich von dem sauren Phosphit scharf unterscheidet. Der Unterschied wird auch durch die thermische Unters. bestätigt.

*Dinatriumphosphit*, $PO_3HNa_2 + 5H_2O$, erhalten durch Sättigung einer Lsg. von phosphoriger Säure bis zur Färbung von Phenolphtaleïn. Die Krystalle schm. bei 53°, Lösungswärme (1 Mol. = 216 g in 10 l W.) bei 13,5 ist −4,6 Cal. Das wasserfreie Salz, $PO_3HNa_2$, giebt (1 Mol. = 126 g in 10 l W.) bei der Lsg. +9,15 Cal. *Mononatriumphosphit*, $PO_3HNaH + 2^1/_2H_2O$, Lösungswärme (149 g in 10 l W.) bei 15° −5,3 Cal. Das Phosphit verliert sein Krystallwasser in der trocknen Luftleere und giebt das wasserfreie Salz, dessen Lösungswärme (104 g in 10 l W.) + 0,75 Cal. ist. Aus der Lösungswärme der phosphorigen Säure und des Natrons und der Neutralisationswärme eines Mol. phosphoriger Säure durch ein oder zwei Moleküle Natron berechnet sich für die Bildungswärme des wasserfreien Mono- und Dinatriumphosphits mit der festen Säure und festen Base:

$$PO_3H_3 + NaOH = PO_3HNaH + H_2O \text{ fest } +25{,}2 \text{ Cal.}$$
$$PO_3H_3 + 2NaOH = PO_3H.Na_2 + 2H_2O \text{ fest } +41{,}6 \text{ Cal.}$$

*Natriumpyrophosphit*, $P_2O_5H_2Na_2$. Lösungswärme (190 g in 10 l W.) bei 13° +0,3 Cal. Ginge das Salz bei der Lsg. sofort unter Aufnahme von W. wieder in das saure Phosphit über, so müſste die Lösungswärme des Pyrophosphits $2 \times 0{,}75 = 1{,}5$ Cal. sein. Der geringere Wert von 0,3 Cal. zeigt also, daſs die Lsgg. des sauren Phosphits und des Pyrophosphits nicht identisch sind, wie sich übrigens auch schon aus den früher (**88**. 884) mitgeteilten Rkk. ergiebt.

Natron führt das Pyrophosphit in Dinatriumphosphit über, wobei zwei Phasen der Wärmeentwickelung zu beobachten sind. Zu erst eine schwache Entwickelung im Momente der Mischung, dann eine stärkere Entwickelung, welche durch die Umwandlung hervorgerufen wird. Um die Wärmewenge zu finden, welche bei dem Übergange des Pyrophosphits in das saure Phosphit entwickelt wird, bestimmt Vf. zunächst die bei dem erwähnten Übergange des Pyrophosphits in das Dinatriumphosphit entwickelte Wärme und dann die Wärme, welche entsteht, wenn man das saure Phosphit in das Dinatriumphosphit überführt. Hieraus:

$$^1/_2P_2O_5H_2Na_2 \text{ fest } + {}^1/_2H_2O \text{ flüssig } = PO_3HNaH \text{ fest } +2{,}54 \text{ Cal.}$$

Schwefelsäure bewirkt gleichfalls die Umwandlung des Pyrophosphits in das saure Phosphit und ergiebt +2,4 Cal. für diesen Prozeſs. Nimmt man diese Zahl an, so hat man:

$$P_2O_5H_2Na_2 \text{ fest } + H_2O \text{ fest } = 2PO_3HNaH \text{ fest } +6{,}24 \text{ Cal.}$$

Für die Aufnahme von $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser in das saure Phosphit ergeben sich +9,65 Cal., oder 3,86 Cal. für 1 Mol. Man sieht also, daſs die Fixierung von 1 Mol. $H_2O$ an das Pyrophosphit bei dem Übergange in das saure Phosphit mehr

Wärme entwickelt als die Aufnahme von 1 Mol. Krystallwasser in das saure Phosphit. (Cr. **110**. 191—94. [27/1.*].) SACHSSE.

**Schlagdenhauffen**, *Gegenwart von Magnesia im sauren Calcium- und Natriumphosphat.* Saures Ca-Phosphat wird seit kurzer Zeit in grofsen, durchsichtigen Krystallen in den Handel gebracht, welche beim Lösen 4% $CaSO_4$ hinterliefsen; die sirupöse Form des Salzes war frei davon. Vf. weist darauf hin, dafs saures Ca- u. saures Na-Phosphat, welche aus Knochenasche hergestellt werden, Magnesia enthalten, da letztere 1,02% MgPhosphat enthält und bei der technischen Darst. in jene Salze übergehen mufs, wie Verss. des Vf's. sowohl wie Prüfung von Proben des Handels bewiesen. Mg-Phosphat ist löslich in Natriumphosphatlsg. und kann durch $NH_3$ und $NH_4Cl$ als Tripelphosphat ausgefällt werden. Bei der Bestimmung der MgO als Pyrophosphat thut man daher wohl, erst Na-Phosphat zu $NH_3$ u. $NH_4Cl$ zu geben, 12 Stdn. stehen zu lassen, um zu sehen, ob sich ein Nd. bildet, und dann erst die MgO zu fällen. (JPCh. [5.] **21**. 99—102. 1/2.) HEFELMANN.

**Berthelot** u. **P. Petit**, *Über die verschiedenen Zustände des Graphitkohlenstoffes und die entsprechenden chemischen Derivate.* Der Graphit bildet auf wss. Wege bei niederer Temperatur oxydiert eine tertiäre Verb., welche zuerst von BRODIE entdeckt wurde. Indes hat Vf. seitdem (**70**. 502) gezeigt, dafs der Graphit in verschiedenen Zuständen bestehen kann, von welchen jeder ein besonderes Graphitoxyd erzeugen kann, aus welchem ein Hydrographitoxyd und ein Pyrographitoxyd entstehen, die sich wieder in die ursprüngliche Verb. zurückverwandeln lassen. Vff. beschreiben nun zunächst die chemischen Eigenschaften dieser Verbb. 1. *Graphit aus Gufseisen.* Vff. haben das entsprechende Oxyd nach dem in ihrer Arbeit (l. c.) geschilderten Verfahren dargestellt, und fanden dasselbe bestehend aus 62,7% C, 1,3% H und 36,0% O, woraus sich die empirische Formel $C_{14}H_2O_6$ ableiten läfst. Erhitzt man das Prod. im geschlossenen Rohre, so entwickelt sich $CO_2$ und CO, und es bildet sich Pyrographitoxyd, $C_{92}H_6O_{10}$ (86,55 C, 0,70 H, 12,75 O) nach der Gleichung:

$$2(C_{56}H_8O_{24}) = 4C_2O_4 + 6C_2O_2 + 5H_2O_2 + C_{92}H_6O_{10}.$$

2. *Amorpher Graphit.* Die Zus. seines Oxyds entspricht der Formel $C_{56}H_{10}O_{30}.HO$. Beim Erhitzen entsteht das Pyrooxyd $C_{88}H_8O_{12}$ nach: $2C_{56}H_{10}O_{30}.2HO = 5C_2O_4 + 7C_2O_2 + 8H_2O_2 + C_{88}H_8O_{12}$. 3. *Elektrischer Graphit.* Die verschiedenen Arten Kohlenstoff und der Diamant selbst wandeln sich unter dem Einflusse des elektrischen Feuers in einen Graphit um, und diese Umwandlung findet sowohl in dem verflüchtigten Teile als in dem einfach erhitzen Teile statt. Der unter dem Einflusse der elektrischen Weifsglut gebildete Graphit hat besondere Eigenschaften, namentlich giebt er ein Graphitoxyd, welches sich von den beiden anderen durch seine Farbe, sein Aussehen, die Art seiner Verbrennung und die Natur seines Pyrooxyds unterscheidet. Die Analyse des Oxyds des elektrischen Graphits führte zu der Formel $C_{56}H_{10}O_{28}$ oder $C_{92}H_6O_{22}$. (Cr. **110**. 101—6. [20/1.].) SACHSSE.

**Berthelot** und **P. Petit**, *Verbrennungs- und Bildungswärme der Graphit- und Pyrographitoxyde.* Die Verbrennung erfolgte in der calorimetrischen Bombe im Sauerstoff unter 25 Atmosphären Druck. 1. *Graphitoxyd aus Gufseisen.* Verbrennungswärme für 1 g bei konst. Vol. 4720 cal bei 20°, für 1 Mol. ($C_{56}H_8O_{24}$ = 536 g) 2530 bei konst. Vol. und 2527 Cal. bei konst. Druck. *Pyrographitoxyd aus Gufseisen.* 7021,4 cal, oder für 1 Mol. ($C_{92}H_6O_{10}$ = 638 g) 4479,4 Cal., bez. 4478,8 Cal. bei konst. Druck. Hieraus folgt die Bildungswärme aus den Elementen: *Graphitoxyd*, $56C + 8H + 24O = C_{56}H_8O_{24}$, aus Kohlenstoffdiamant +388,7 Cal., aus Kohlenstoffgraphit +412,7 Cal. *Pyrographitoxyd*, $92C + 6H + 10O = C_{92}H_6O_{10}$, aus C-Diamant + 66,0 Cal., aus C-Graphit +89,0 Cal. Indes geben diese Zahlen keinen genauen Begriff von der Erscheinung, weil ein Teil des Sauerstoffs der Verb. im Augenblicke ihrer Bildung unter der Form von W. fixiert worden ist, und folglich einem Energieverlust entspricht, den man nicht genau bestimmen kann.

2. *Amorpher Graphit.* Verbrennungswärme des Oxyds für 1 g bei 16° 4431,4 cal, für 1 Mol. ($C_{56}H_{10}O_{30}$.HO = 595 g) 2637,7 Cal. bei konst. Vol. oder 2633,8 Cal. bei konst. Druck. *Pyrographitoxyd* aus amorphem Graphit, 6598,4 cal, oder für 1 Mol. ($C_{88}H_6O_{12}$ = 630 g) 4157 Cal. bei konst. Vol., bez. 4156,1 Cal. bei konst. Druck. Hieraus die Bildungswärme aus den Elementen: *Graphitoxyd* aus amorphem Graphit, 56 C + 10 H + 30 O + HO = $C_{56}H_{10}O_{30}$.HO aus C-Diamant 351,6 Cal., aus C-Graphit 365,6 Cal. *Pyrographitoxyd*, 88 C + 6 H + 12 O = $C_{88}H_6O_{12}$ aus C-Diamant 200,1 Cal., aus C-Graphit 222,1 Cal. 3. *Elektrischer Graphit.* Verbrennungswärme des Oxyds für 1 g bei 14° 4009,3 cal, für 1 Mol. ($C_{56}H_{10}O_{38}$ = 650 g) 2606,05 Cal. bei konst. Vol. oder 2602 Cal. bei konst. Druck. Bildungswärme aus den Elementen 56 C + 10 H + 38 O = $C_{56}H_{10}O_{38}$ aus C-Diamant 383 Cal., aus C-Graphit 397 Cal. (Cr. **110**. 106—9. [20/1.*].) SACHSSE.

**Clemens Winkler,** *Über die Reduktion von Sauerstoffverbindungen durch Magnesium.* II (I. **90**. 377). Bei der Einwirkung von Mg auf die Oxyde der zweiten Gruppe der Metalle Be, Mg, Ca, Sr, Be und der Nebengruppe Zn, Cd, Hg nach:

$$R''O + Mg = R'' + MgO$$

wurden die nachstehend tabellierten Ergebnisse gewonnen.

| Hauptgruppe: | Nebengruppe: |
|---|---|
| Be 9,08. Ruhig verlaufende, von dunkler Färbung und schwachem, aber deutlich sichtbarem Erglühen begleitete, unvollkommene Reduktion. | |
| Mg 24,30. Keine Bildung einer niederen Oxydationsstufe. | — |
| Ca 39,91. Ruhig und fast unmerkbar verlaufende, nur von Graufärbung, nicht aber von Glüherscheinung begleitete, fast vollkommene Reduktion. | |
| — | Zn 65,10. Explosionsartig verlaufende, von Knall, Flammenbildung und Fortschleudern der Masse begleitete Reduktion. |
| Sr 87,30. Wenig auffällige, sich ruhig und langsam durch die Masse fortpflanzende Glüherscheinung. Anscheinend vollkommene Reduktion. | — |
| — | Cd 111,70. Lebhafte, unter zischendem Geräusch, nicht aber unter Fortschleudern der Masse verlaufende, mit vollkommener Reduktion verbundene Glüherscheinung. |
| Ba 136,90. Ziemlich heftige Rk., begleitet von lebhaftem Aufglühen und teilweisem Fortschleudern der Masse. Vollkommene oder doch sehr weitgehende Reduktion. | — |
| — | Hg 199,80. Heftige, schußartige Verpuffung, begleitet von Knall und Flammenbildung sowie vollkommener Verdampfung des Quecksilbers. |

Es zeigt sich also in der Hauptgruppe von Be zu Mg geminderte, von dort mit dem Atomgewichte steigende Heftigkeit der Rk., und zwar im geraden Verhältnis. Die gebildeten Metalle verdampfen nicht, die Rk. wird lebhafter bei Verwendung der Oxyde. In der Nebengruppe ist die Rk. bei Zn und Hg viel stärker als beim

Cd, trotzdem dessen Atomgewicht zwischen denen von Zn und Hg liegt, die Metalle verdampfen ganz oder fast ganz.

Hervorzuheben ist, daſs die zu verwendenden Oxyde rein sein müssen.

Beim Erwärmen von Mg mit MgO an der Luft bis zur Verbrennung von Mg bildet sich Stickstoffmagnesium, was nicht der Fall bei Verbrennung von Mg allein. Beim Erhitzen von Mg mit MgO im H-Strome sublimierte Mg in mkr., anscheinend hexagonalen Krystallen.

Wenn man $Ca(OH)_2$ mit der Hälfte des berechneten Mg erhitzt, um Rk nach:

$$Ca(OH)_2 + Mg = H_2 + CaO + MgO$$

zu erzielen, erhält man H und Ca, die Rk. verläuft also nach:

$$2Ca(OH)_2 + 2Mg = Ca(OH)_2 + Ca + 2MgO + H_2.$$

Es werden also beide Sauerstoffatome gleichzeitig reduziert.

Magnesium läſst sich auch im Wasserdampfstrom verbrennen, wenn man es im H zu gelindem Glühen erhitzt und dann dem H-Strome Wasserdampf beimischt. (B. **23**. 120—30. 10/2. [22/1.] Freiberg i. S. Lab. d. Bergakademie.) WAGNER.

**Raoult Varet**, *Einwirkung von Kupfersalzen auf Metallcyanide.* In einer früheren Mitteilung (**89**. I. 127) hat Vf. gezeigt, daſs die Einw. von Kupfersalzen auf Cyanquecksilber eine andere ist als die auf alk. Cyanide. Letztere zers. sich mit allen Kupfersalzen, es findet Entwickelung von Cyan und Fällung von Kupfercyanür statt, während mit Cyanquecksilber aus Hg und Cu bestehende Doppelsalze sich bilden. Vf. hat nun dieselben Verss. auch mit Cu-Salzen und Cyansilber und Cyanzink angestellt. Es wurde gefunden, daſs sich Cyansilber in dieser Beziehung dem Cyanquecksilber analog verhält, während Cyanzink mehr den alk. Cyaniden gleicht. (Cr. **110**. 147—49. [20/7.*].) SACHSSE.

**Joseph Loczka**, *Chemische Analyse einiger Gegenstände aus dem Bronze-Zeitalter in Ungarn.* Bei der Auswahl der zur Analyse bestimmten Gegenstände waren folgende drei wichtige Gesichtspunkte maſsgebend: I. Das Material wurde gröſseren Funden entnommen, und zwar solchen, die als Depôtfunde des Bronze-Zeitalters gelten. Solche Funde sind die folgenden: a. der Bodroq-Keresztúrer; b. der Pécs-Bozsóker; c. der Puszta-Szt.-Imreer; d. aus dem Friedhofe von Lengyel; e. von der prähistorischen Ansiedelung in Kis-Terenne; f. der Ispánlaker Fund. — II. Diese Funde gehören verschiedenen Gegenden Ungarns an. 1. Die Gegend jenseits der Donau ist durch a. Bozsók, b. Koros und c. Lengyel vertreten. 2. Oberungarn durch a. Felsö-Dobsza, b. Bodrog-Keresztúr, und c. Kis-Terenne. 3. Niederungarn durch Puszta-Szt.-Imre. 4. Siebenbürgen durch Ispánlak. — III. Unter den analysierten Gegenständen sind sechs Waffen, vier Werkzeuge, sieben Schmucksachen, sieben Guſsklumpen und ein schlackenartiges Stück.

1. Fragment eines Schwertes, D. 8,810. 2. Schwertgriff, D. 8,1847. 3. Gerades Schwert, D. 8,5763. 4. Lanze mit abgebrochener Spitze, D. 8,6008. 5. Guſsklumpen von Puszta Szt. Imre, D. 8,6638. 6. Guſsklumpen mit × eingesägtem Zeichen von Pécs-Bozsók, D. 8,5421. 7. Guſszapfen von Bodrog-Keresztúr, D. 8,1627. 8. Fragment mit Henkel von Bodrog-Keresztúr, D. 8,3428. 9. Säge von Bodrog-Keresztúr, D. 8,7477. 10. Lanze mit abgebrochener Spitze von Kapuvár, D. 8,3727. 11. Klapperndes Anhängsel von Kis-Terenne, D. 8,7766. 12. Guſsklumpen von Bodrog-Keresztúr, D. 8,6219. 13. Schlackenartiges Stück von Pécs-Bozsók. 14. Guſsklumpen von Bodrog-Keresztúr, D. 8,5458. 15. Säge von Bodrog-Keresztúr, D. 8,8173. 16. Runde, flache Perlen aus dem prähistorischen Friedhofe von Lengyel. 17. Auf Dentalien gereihte Perlen aus Lengyel, D. 8,9587. 18. Blechröhrchen aus Lengyel, D. 8,5452. 19. Stück eines gegossenen Meisels aus Lengyel, D. 9,2326. 20. Trichterartiges Schmuckgehänge aus dem Dobszaer Funde. 21. Trichterartiges Schmuckgehänge aus dem Dobszaer Funde. 22. Scheibenartige Platte von Koros. 23. Guſsklumpen aus Kupfer

von Sopron-Njfalu. 24. Rohes Material, Stäbchen (?), von Ispánlak, D. 8,6124. 25. Halbmondförmiges Anhängsel.

| | Cu | Sn | Sb | Pb | Ag | Fe | Co | Ni | Zn | P | As | S | Unl. | Rückst. | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 91,40 | 8,20 | — | 0,16 | — | | 0,51 | | — | 0,04 | — | — | | — | 100,31 |
| 2. | 90,64 | 9,29 | — | 0,42 | 0,05 | 0,01 | 0,40 | | — | — | — | — | | — | 100,81 |
| 3. | 88,92 | 10,23 | — | 0,69 | — | Sp. | — | — | — | — | — | — | | — | 99,84 |
| 4. | 86,57 | 6,56 | 0,66 | 5,10 | 0,33 | Sp. | 0,56 | | — | Sp. | — | 0,21 | | — | 99,99 |
| 5. | 95,83 | — | — | — | — | 0,57 | 0,04 | 1,79 | — | 0,06 | 0,34 | 1,03 | | — | 99,66 |
| 6. | 98,87 | — | — | — | — | Sp. | 0,08 | 0,04 | — | 0,03 | 0,33 | 0,22 | | 0,11 | 99,68 |
| 7. | 99,50 | — | — | — | 0,02 | 0,01 | 0,05 | 0,04 | — | 0,01 | — | 0,39 | | — | 100,02 |
| 8. | 89,45 | 9,38 | — | 0,35 | — | Sp. | 0,04 | 0,35 | — | 0,07 | — | — | | — | 99,64 |
| 9. | 87,69 | 12.17 | — | 0,07 | — | — | 0,10 | 0,15 | — | 0,03 | — | — | | — | 100,21 |
| 10. | 92,14 | 2,16 | 2,96 | Sp. | 0,75 | Sp. | 0,36 | | — | 0,06 | 1,57 | — | | — | 100,00 |
| 11. | 81,54 | 17,99 | — | 0,55 | — | 0,06 | 0,21 | 0,43 | Sp. | 0,03 | — | — | | — | 100,81 |
| 12. | 97,45 | — | — | — | — | 0,53 | 0,53 | 0,19 | — | 0,02 | 0,46 | 1,17 | | — | 100,85 |
| 13. | 75,01 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | | — | |
| 14. | 98,47 | — | — | — | 0,02 | 0,31 | 0,42 | Sp. | Sp. | 0,04 | 0,25 | 0,35 | | — | 99,86 |
| 15. | 93,72 | 6,04 | — | 0,31 | — | 0,05 | 0,06 | 0,28 | Sp. | 0,08 | — | — | | — | 100,54 |
| 16.[1] | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | | — | |
| 17. | 99,93 | — | — | — | — | Sp. | — | — | — | Sp. | — | — | | — | 99,93 |
| 18. | 99,60 | — | — | — | — | Sp. | — | — | | Sp. | | — | | — | 99,60 |
| 19. | 71,44 | 5,74 | — | 23,04 | — | 0,07 | 0,10 | — | — | — | — | — | | — | 100,39 |
| 20. | 82,30 | 17,03 | — | 0,15 | — | | 0,45 | | — | — | — | — | | — | 99,93 |
| 21. | 86,31 | 12,98 | — | 0,20 | — | | 0,47 | | — | — | — | — | | — | 99,96 |
| 22. | 88,44 | 10,48 | — | — | — | | 0,13 | | — | — | — | — | | — | 99,05 |
| 23. | 98,93 | — | — | — | 0,26 | Sp. | — | — | — | Sp. | 0,89 | | | — | 100,08 |
| 24. | 93,83 | 6,31 | — | 0,24 | — | 0,14 | 0,05 | 0,25 | — | 0,02 | — | — | | — | 100,94 |
| 25. | 78,23 | 21,16 | — | 0,27 | — | | 0,34 | | — | — | — | — | | — | 100,00 |

[1] 16 wurde nur qualitativ untersucht, da die Perlen schon gänzlich in Patina umgewandelt waren: $CO_2$, Cu, Fe, CO, P.

(Mat. u. naturw. Ber. aus Ungarn 1889. **7**. 178—94. Jan. [15/4.* 89.] Sep.-Abdruck vom Vf.) HEFELMANN.

## Organische Chemie.

**Christian Göttig**, *Über eine Verbindung des Chlorcalciums mit normalem Propylalkohol, welche sich auf dem Wasser bewegt.* Die Verb. entsteht beim Trocknen von wasserhaltigem Propyl-A. mit $CaCl_2$, hat die Formel $CaCl_2 + 3C_3H_8O$, krystallisiert aus Propyl-A. in Nadeln und bewegt sich auf W., während der A. gelöst wird. Ein Gas entweicht nicht. Über Verbb. von KHO mit Methyl-A. und Äthyl-A. welche gleiches Verhalten zeigen, hat Vf. früher (**87**. 946. 947. **88**. 441. 962) berichtet und an letzterwähnter Stelle die Ursache in einer fortdauernden Änderung der Kapillaritätskonstante gesehen. (B. **23**. 181—82. 10/2. [30/1.].) WAGNER.

**T. Hullemann**, *Beiträge zur Kenntnis des Orthoameisensäureäthers.* Es wird häufig angegeben, daſs Natriumäthylat auf Orthoameisensäureäther nach der Gleichung wirke:

$$2HC(OC_2H_5)_3 + C_2H_5ONa = CO + HCOONa + C_2H_5OH + 3(C_2H_5)_2O.$$

Diese Angabe stützt sich auf den qualitativen Nachweis von CO und einer zwischen 50 und 60° sd., nach Ä. riechenden Fl. bei dieser Rk. Wendet man aber reine Prä-

parate an, so entsteht weder CO, noch Ä., sondern nur kleine Mengen einer braunen Substanz. Die Hauptmenge des Orthoameisensäureäthers wird unverändert wieder gewonnen. CO und Ä. treten vermutlich nur dann auf, wenn der Orthoameisensäureäther von seiner Bild. her noch mit Zwischenprodukten der Einw. von Natriumalkoholat auf Chlf. wie $CHCl_2OC_2H_5$ oder $CHCl(OC_2H_5)_2$ verunreinigt ist. Auch Natrium greift den Ä. bei dessen K. nicht merklich an. Mit $HNO_2$ reagiert der Ameisensäureäther nach der von ARNHOLD angegebenen Gleichung:

$$CH(OC_2H_5)_3 + 3NO_2H = 3C_2H_5O.NO_2 + CH_2O_2 + H_2O,$$

wobei als Nebenprod. noch in kleinen Mengen Ameisensäureäther, $CHO_2C_2H_5$, auftritt. Da Äthylnitrit u. Kohlensäureäther nicht gebildet werden, so ist anzunehmen, daſs der Orthoameisensäureäther durch die $HNO_2$ nicht nitriert wird. (RPB. **8**. 386 390. Leyden.) BODLÄNDER.

**Karl Auwers** und **Viktor Meyer**, *Über die Anhydridbildung bei den Säuren der Bernsteinsäurereihe.* Vff. lenken die Aufmerksamkeit der mit dem Studium alkylierter Dicarbonsäuren beschäftigten Chemiker auf die Thatsache, daſs die Anhydridbildung der Dicarbonsäuren der Bernsteinsäurereihe sehr durch eintretende Methylgruppen erleichtert wird, sie beobachteten solches bei Tetramethylbernsteinsäure, as-Trimethylglutarsäure (früher für die zweite Tetramethylbernsteinsäure gehalten), ihrer Monobromverb, ähnliches ANSCHÜTZ (**89**. II. 1018) in der Fumar- und Maleïnsäurereihe (B. **23**. 101—3. 10/2. [20/1.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

**Goldammer**, *Verdrängung der Weinsäure durch Kohlensäure.* Beim Einleiten von $CO_2$ in eine nicht zu dünne Lsg. von Kaliumtartrat unter gewöhnlichem, sowohl wie unter erhöhtem Druck, scheidet sich Kaliumditartrat pulverförmig ab. Beim längeren Stehen an der Luft, schneller beim Erwärmen verschwindet der Nd. wieder, und es findet wieder Umsetzung in neutrales Kaliumtartrat statt. (Pharmaz. 1890. 10; PCH. **21**. 63. 30/1.) PROSKAUER.

**E. Mulder**, *Verhalten des Äthyltartrats gegen Natrium- und Kaliumäthylat.* Es gelang bisher nicht, die Mono- und Di-Natrium- und Kaliumverbb. von Äthyltartrat darzustellen, weil man nicht genug auf deren Empfindlichkeit gegen Wasser und den Luftsauerstoff Rücksicht nahm. Man kann aber die Monoalkaliverbb. des Weinsäureäthyläthers leicht durch Einw. von Natrium oder Kalium auf die Lsg. von Weinsäureäthyläther in Bzl. oder absoluten Äther erhalten. Läſst man ferner eine alkoh. Lsg. von Natriumäthylat und Weinsäureäthyläther im Vakuum verdunsten, so scheidet sich zunächst eine Verb. aus, die sehr lange A. zurückhält, also vermutlich eine Molekularverb. des Mononatriumweinsäureäthylesters ist, die aber schlieſslich den A. verliert und eine amorphe gelbliche Substanz der Zus. $CO_2C_2H_5.CHOH.CHONa.CO_2C_2H_5$ bildet. Dieselbe ist ll. in abs. A. und in Chloräthyl und Jodäthyl; aus der alkoh. Lsg. scheidet sich auf Zusatz von wasserhaltigem A. Natriumäthyltartrat aus, und derselbe Körper entsteht auch, wenn man die Mononatriumverb. des Weinsäureäthyläthers an der Luft stehen läſst nach den Gleichungen:

$$CO_2.C_2H_5.CHOH.CHONa.CO_2.C_2H_5 + H_2O = CO_2.C_2H_5.CHOH.CHOH.CO_2.C_2H_5 + NaOH = CO_2.C_2H_5.CHOH.CHOH.CO_2Na + C_2H_5OH.$$

Die *Dinatriumverb.* des Weinsäureäthyläthers läſst sich nicht durch Einw. von Natrium auf die Lsg. des Weinsäureäthyläthers in Bzl. darstellen, weil die entstehende Verb. zu wl. in Bzl. ist. Auch durch Eindampfen der Lsg. von Natriumäthylat und Weinsäureäthyläther in reinem A. im Vakuum läſst sich der Körper wegen seiner groſsen Oxydierbarkeit nur in einer Wasserstoffatmosphäre gewinnen. Auch diese Verb. scheint zuerst eine Molekularverb. mit A. zu bilden. Von A. frei, stellt sie einen amorphen, schwach gelblichen Körper dar, der sehr zerflieſslich ist und dabei in Dinatriumtartrat übergeht nach den Gleichungen:

$$CO_2.C_2H_5.CHONa.CHONa.CO_2.C_2H_5 + H_2O = CO_2.C_2H_5.CHOH.CHONa.$$
$$CO_2.C_2H_5 + NaOH = CO_2Na.CHOH.CHONa.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5OH.$$

$$CO_2Na.CHOH.CHONa.CO_2.C_2H_5 + H_2O =$$
$$CO_2Na.CHOH.CHOH.CO_2.C_2H_5 + NaOH = CO_2Na.CHOH.CHOH.CO_2Na + C_2H_5OH.$$

Die Verb. $(CO_2.C_2H_5.CHONa)_2$ giebt mit A. und mit Jodäthyl eine gelatinöse M.; in Chloräthyl ist die Verb. ll., in abs. Ä. unlöslich.

Noch empfindlicher gegen Wasser und Luft als die Natriumverbb. sind die Kaliumverbb. Dieselben erleiden die nämlichen Umsetzungen. Mit Chlormethyl geben die Mono- und die Dikaliumverbb. des Weinsäureäthyläthers klare Mischungen, aus denen sich nach einiger Zeit eine gelatinöse M., aber kein Chlorkalium abscheidet.

In dem Chlormethyl ist in vielen Fällen ein Mittel geboten, um zu erkennen, ob nach Zusatz von Natrium- oder Kaliumäthylat zu einem Körper eine Rk. stattgefunden hat, wonach das Alkalimetall in das Radikal des Körpers eingetreten ist. Denn während unverändertes Alkaliäthylat mit Chlormethyl in alkoh. Lsg. sofort unter Abscheidung von Chloralkali reagiert, findet eine solche Rk. nicht statt, sobald eine Rk. eingetreten ist, wie sie in der vorliegenden Arbeit beschrieben ist.

Es gelang nicht, durch Einw. von Chloräthyl auf die Dinatriumverb. des Weinsäureäthyläthers Weinsäuretetraäthyläther darzustellen. Es bildet sich bei dieser Rk. ein Körper, der in wss. und alkoh. Lsg. mit Eisenchlorid eine kirschrote Färbung giebt und demnach ein Chinon, vielleicht der Tetroxychinondihydrodicarbonsäureäther ist. (RPB. 8. 361—85. Utrecht. 12/12. 89.) BODLÄNDER.

**S. Gabriel** und **Ph. Heymann**, *Über eine Darstellung der Anhydrobasen von Amidomercaptanen der Fettreihe.* Während Anhydrobasen aromatischer Mercaptane, sowohl aus Säurederivaten aromatischer Amine durch Schmelzen mit S z. B. nach:

$$C_6H_5.NH.CO.C_6H_5 + S = H_2O + C_6H_4 <^{N}_{S}> C.C_6H_5,$$

oder aus o-Amidomercaptanen mit Säurechloriden und Anhydriden z. B. nach:

$$C_6H_4<^{NH_2}_{SH} + CH_3.COCl = HCl + H_2O + C_6H_4<^{N}_{S}>C.CH_3,$$

als aus Thioaniliden durch $K_3FeCy_6$ nach:

$$C_6H_5<^{N}_{SH}>CR + O = H_2O + C_6H_4<^{N}_{S}>CR$$

entstehen, sind in der Fettreihe keine Anhydrobasen aus Amidomercaptanen bekannt. Derartige Verbb. erhielten Vff. aus Thiobenzamid und Äthylenbromid nach:

$$\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix} + \begin{matrix}HS\\HN\end{matrix}>C.C_6H_5 = 2\,HBr + \begin{matrix}CH_2-S\\CH_2-N\end{matrix}>C.C_6H_5.$$

Die neue Verb. ist $\mu$-Phenylthiazolin (**89**. I. 73). Nebenprodd. sind noch zu untersuchen.

*$\mu$-Phenylthiazolin*, $C_9H_9NS$, Öl, K. 275—277°, riecht chinolinartig, flüchtig mit Wasserdampf, Bromwasser oxydiert zu Benzoyltaurin und *Thiobenzamid*, wurde durch Sättigen von 20 g Benzonitril, 60 ccm alkohol. $NH_3$ und 60 g A. mit $H_2S$ und einstündiges Erhitzen in einer Druckflasche im Wasserbade leicht erhalten. (B. **23**. 157—60. 10/2. [28/1.] Berlin. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

**Martin Freund** und **Paul Herrmann**, *Ein neues Hexylamin und ein neuer Hexylalkohol.* Vff. haben einige Derivate der Diäthylessigsäure untersucht, durch Reduktion des Nitrils $\psi$-Hexylamin, $(C_2H_5)_2.CH.CN \longrightarrow (C_2H_5)_2.CH.CH_2NH_2$, erhalten und dieses durch Silbernitril in den entsprechenden A. übergeführt.

*Diäthylessigsäure* wurde nach CONRAD aus Malonsäure (H. I. 411), und zwar aus 100 g Äthylmalonat etwas über 25 g gewonnen. *Diäthylacetylchlorid*, $(C_2H_5)_2CH.COCl$, fl., K. 134—137°; *Diäthylessigsäureanhydrid*, $[(C_2H_5)_2CH.CO]_2O$, fl., K. 230°; *Diäthylacetamid*, $(C_2H_5)_2.CH.CO.NH_2$, Nadeln aus A., ll. in W., A., Ä.; *Diäthylacetanilid*, $(C_2H_5)_2.CH.CO.NH.C_6H_5$, Nadeln aus A., F. 124°, kl. in W.; *Diäthylacetonitril*, $(C_2H_5)_2CH.CN$, fl., K. 144—146°, unl. in W., ll. in A. und Ä.; *$\psi$-Hexylaminchlorhydrat*, $(C_2H_5)_2CH.CH_2.NH_2HCl$, Nadeln aus A. mit Ä. oder Lg., F. 187° u. Zers., kl. in W. u. A., $(C_6H_{15}N)_2H_2PtCl_6$, goldgelbe Schuppen; *$\psi$-Hexylharnstoff*,

$CO<^{NH_2}_{NH.C_6H_{12}}$, Blättchen aus h. W., F. 116,5°, wl. in k. W., ll. in h. W. u. A., kl. in Ä.; *ψ-Hexylamin*, $C_6H_{13}N$, fl., K. 125,3° (c), bildet mit Oxaläther *ψ-Dihexyloxamid*, $(CO.NH.C_6H_{13})_2$, Nadeln aus A., F. 144°, unl. in W., ll. in h. A., Ä., Bzl., Lg., mit Phenylcyanat, bez. Phenylsenföl *s-Phenyl-ψ-hexylharnstoff*, $CO<^{NH.C_6H_5}_{NH.C_6H_{13}}$, Nadeln aus A., F. 70°, und *s-Phenyl-ψ-hexylsulfoharnstoff*, $CS<^{NH.C_6H_5}_{NH.C_6H_{13}}$, Säulen aus verd. A., F. 52—53°; *ψ-Hexylalkohol*, $C_6H_{13}OH$, fl., K. 139—143°. (B. **23**. 189 bis 196. 10/2. [27/1.] Berlin. Chem. Abt. des pharmak. Instituts.) WAGNER.

**B. Tollens**, *Erwiderung auf Herrn Scheibler's Artikel*: „*Zur Geschichte der Melitriose (Raffinose)*" (vgl. **90**. I. 21). Vf. verteidigt sich gegen SCHEIBLER's Angriffe und bemerkt, daſs er sich bewuſst sei, dessen Mitteilungen stets genügend angeführt und zitiert zu haben. Die Angriffe SCHEIBLER's seien völlig haltlos. (NZRb. **24**. 35—36. 15/1.) SACHSSE.

**C. Scheibler**, *Bemerkungen zu der vorstehenden Erwiderung des Herrn Tollens*. Vf. sucht ausführlich nachzuweisen, daſs er TOLLENS nicht ohne Grund und erst nach jahrelanger Aufreizung zur Rede gestellt habe. (NZRb. **24**. 36—39. 15/1.) SACHSSE.

**Horace T. Brown** und **G. Harris Morris**, *Identität der Cerebrose und Galaktose*. (JCh. **57**. 57—59. — C. **90**. I. 315.) ARENDT.

**C. O'Sullivan**, *Arabinon, das „Saccharon" der Arabinose*. (JCh. **57**. 59—63. — **90**. I. 316.) ARENDT.

**E. W. Allen** und **B. Tollens**, *Notiz über Xylose und Holzgummi aus Stroh und anderen Materialien*. Nachdem WHEELER und TOLLENS (**89**. II. 789) festgestellt hatten, daſs Xylose mit Säure viel Furfurol und mit Phloroglucin und Salzsäure beim Erw. Rotfärbung geben, war es wünschenswert, zu prüfen, in wie weit diese Rk. in verschiedenen Rohmaterialen durch Xylose verursacht wird. Es ist dies der Fall bei Loofah, Kirschbaumholz u. Stroh. Die Furfurolbildung verläuft regelmäſsiger mit HCl als mit $H_2SO_4$. (B. **23**. 137. 20/2. [29/1.].) WAGNER.

**G. Bruhns**, *Über Adenin und Hypoxanthin. Adenin* (H. 940) krystallisiert statt in Nadeln zuweilen aus schwach verunreinigten Lsgg. in perlmutterglänzenden Blättchen, die aber die gleiche Zus. $C_5H_5N_5 + 3H_2O$ haben. Zur quantitativen Bestimmung, ebenso zur Trennung von Hypoxanthin, wird das schwer lösliche Pikrat (1 Teil l. in 3500 W.) empfohlen, die Fällung geschieht in neutraler oder schwach saurer Lsg. mit Natriumpikrat, der Nd. wird nach 15 Min. filtriert und bei 100° getrocknet. Für 100 ccm Filtrat bringt man eine Korrektion von + 2,2 mg an, die Beleganalysen stimmen gut. Hypoxanthin wird aus dem Filtrat durch ganz schwach ammoniakalische Silbernitratlsg. gefällt u. der Nd. längere Zeit bei 120° getrocknet. Nur dann entspricht er der Formel $(C_5H_2Ag_2N_4O)_2H_2O$. Sind andere durch schwach ammoniakalische Ag-Lsg. fällbare Säuren, z. B. HCl zugegen, so wird der Nd. drei- bis viermal mit $HNO_3$, D. 1,1, ausgekocht, die sauren Filtrate mit $AgNO_3$ versetzt und nach 24 Stunden filtriert. Für 100 ccm $HNO_3$ sind 3,1 mg Hypoxanthinsilbernitrat dem Resultate zuzufügen, weil die Verb. etwas in $HNO_3$ l. ist.

Die Trennung durch Pikrinsäure ist dem SCHINDLER'schen indirekten Verfahren aus dem Stickstoffgehalt (**89**. I. 718) vorzuziehen. Statt wie SCHINDLER mit $H_2S$ etc. zerlegt Vf. die Ag-Verbb. durch Erwärmen mit stark verd. HCl.

Adenin- und Hypoxanthin bilden unter sich eine Verb. $C_5H_4N_4O . C_5H_5N_5 + 3H_2O$, über welche eine eingehende Mitteilung noch fehlt.

Mit Br bildet Adenin zunächst ein anscheinend sechs Atome Br enthaltendes Produkt, welches langsam an der Luft, schneller bei 100—120° in Bromadenin, $C_5H_4BrN_5$, übergeht. Dasselbe, Nadeln aus W. oder verd. $NH_3$, ähnelt dem Adenin, die Ag-Verb. wird durch $HNO_3$ unter Abscheidung von AgBr zers., alkoh. KHO

greift Bromadenin nur schwierig an. Bromhypoxanthin ist in analoger Weise nicht zu erhalten. (B. **23**. 225—29. 20/2. [27/2.].) WAGNER.

**C. Loring Jackson** und **W. S. Robinson**, *Über die Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Tribromdinitrobenzol II.* In der ersten Mitteilung (**89**. II. 180) haben Vff. gezeigt, daſs das Einwirkungsprod. von Natriummalonsäureester auf Tribromdinitrobenzol *Bromdinitrophenylmalonsäureester* ist, ohne daſs sie über den Mechanismus der Rk. Rechenschaft geben konnten. Die Ausbeute ist unter Berücksichtigung des unverändert gebliebenen Tribromdinitrobenzols 53% der theoretischen (nicht wie früher angegeben 32½%). Es wird ein Brom des Tribromdinitrobenzols durch das Radikal $CH(CO_2.C_2H_5)_2$ des Malonsäureesters, ein zweites durch Wasserstoff ersetzt. Ob das Brom in Verb. mit Natrium oder in einer organischen Verb. abgespalten wird, wurde durch eine Fällung mit Silbernitrat in einem aliquoten Teil des Filtrats von Bromditrophenylmalonsäureester untersucht, und es ergab sich, daſs 99% des Broms an Natrium gebunden waren. Auſserdem konnte unter den Reaktionsprodukten eine allerdings kleine Menge der bei 185° schmelzenden Tartronsäure, $CHOH(CO_2H)_2$, nachgewiesen werden, so daſs angenommen werden muſs, daſs bei der Rk. folgende Prozesse sich abspielen:

I $C_6HBr_3(NO_2)_2 + NaCH(CO_2.C_2H_5)_2 = C_6HBr_2(NO_2)_2CH(CO_2.C_2H_5)_2 + NaBr.$

II $C_6HBr_2(NO_2)_2CH(CO_2.C_2H_5)_2 + NaCH(CO_2.C_2H_5)_2 = C_6HBr_2(NO_2)_2CNa(CO_2.C_2H_5)_2 + CH_2(CO_2.C_2H_5)_2.$

III $C_6HBr_2(NO_2)_2CNa(CO_2.C_2H_5)_2 + CH_2(CO_2.C_2H_5)_2 = C_6H_2Br(NO_2)_2CNa(CO_2.C_2H_5)_2 + CHBr(CO_2.C_2H_5)_2.$

IV $NaCH(CO_2.C_2H_5)_2 + H_2O = NaOH + CH_2(CO_2.C_2H_5)_2.$

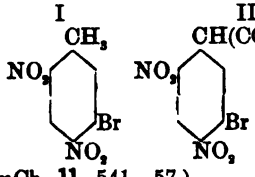
V $CHBr(CO_2.C_2H_5)_2 + NaOH = CH(OH)(CO_2.C_2H_5)_2 + NaBr.$

Die Rkk. I bis III verlaufen vor, die Rkk. IV und V nach dem Zusatz von W. zu dem Reaktionsprodukt. Wie JACKSON und MOORET (**89**. I. 783) gezeigt haben, finden zwischen Natriummalonsäureester und Tribromtrinitrobenzol analoge Rkk. statt.

Durch Erhitzung von Bromdinitrophenylmalonsäureester mit HCl oder besser mit $H_2SO_4$ von D. 1,44 auf 140° wird *Metabromdinitrophenylessigsäure* unter Abspaltung von $CO_2$ nach den Gleichungen gebildet:

$C_6H_2Br(NO_2)_2CH(CO_2.C_2H_5)_2 + 2HCl = C_6H_2Br(NO_2)_2CH(COOH)_2 + 2C_2H_5Cl =$
$C_6H_2Br(NO_2)_2CH_2COOH + CO_2 + 2C_2H_5Cl.$

Die Säure hat F. 177°, bildet gelblichweiſse Nadeln, ist unl. in PAe. und $CS_2$, sll. in Chlf., wl. in k., ll. in h. Bzl., zl. in Ä. und k. A., ll. unter Zers. in h. A. Beim Kochen mit A. entsteht das bei 103—104° schm., von GRETE dargestellte Metabromdinitrotoluol unter Abspaltung von $CO_2$. Dieselbe Spaltung findet langsamer beim Kochen mit W. statt, wird aber verhindert, wenn das W. etwas $H_2SO_4$ enthält. Alkalien zersetzen die Metabromdinitrophenylessigsäure; es gelang aber, ein Silbersalz der Formel $C_6H_2Br(NO_2)_2CH_2CO_2Ag + H_2O$ darzustellen; dasselbe bildet weiſse flache Säulen, ist wl. in k., ll. in h. W., unl. in k. A.



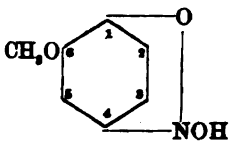

Dem m-Bromdinitrotoluol ist von BENTLEY und WARREN in einer noch nicht veröffentlichten Untersuchung die Konstitution I zugeschrieben worden, so daſs sich für den Bromdinitrophenylmalonsäureester die entsprechende Konstitution II ergiebt. (AmCh. **11**. 541—57.) BODLÄNDER.

**Th. T. Best**, *Über Monomethyl-o-anisidin.* Das nach P. HEPP (B. **10**. 327) aus Acet-o-anisidin (K. 304°), in Xylol gelöst, mit Natrium und Jodmethyl dargestellte Monomethyl-o-anisidin (K. 220°), giebt beim Behandeln mit Natriumnitrit bei Gegenwart von verd. Schwefelsäure, W. und Ä. das *Methyl-o-anisidylnitrosamin*, $C_6H_4OCH_3N(CH_3)NO$ (gelbbraunes Öl), welches seinerseits mittels alkoh. Salzsäure

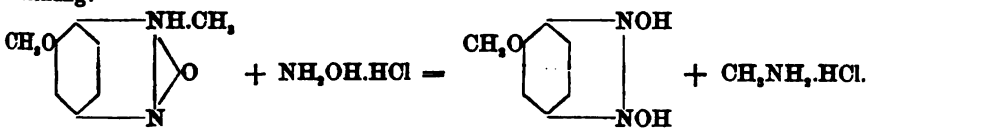
in das *p-Nitrosomethyl-o-anisidin*, $C_6H_3(OCH_3)(NHCH_3)NO$ (F. 110°, grasgrüne Blätter aus Ä., stahlblaue Blätter aus Bzl.), umgewandelt wird. Letztere Base (1 g) liefert beim Erwärmen mit Anilin (4 g) und salzsaurem Anilin (1 g) *Axophenin*, $C_{20}H_{24}N_4$ (F. 241°, seideglänzende Blättchen), nach folgender Gleichung:

$$C_6H_3.OCH_3.NO.NHCH_3 + 4C_6H_5NH_2 = C_{20}H_{24}N_4 + CH_3OH + CH_3NH_2 + NH_3 + H_2O.$$

Wird beim Nitrosieren des Methyl-o-anisidins ein Überschufs von Natriumnitrit genommen, so erhält man die *p-Nitronitrosaminverbindung*, welche als *p-Nitroanisylmethylnitrosamin*, $C_6H_3.OCH_3.NO_2.N(NO)CH_3$ (F. 138°, schwachgelbe Nadeln aus verd. A.) erkannt wurde. — Das p-Nitrosoanisylmethylamin wird a. durch Zinn und Salzsäure zu *o-Methoxymonomethyl-p-phenylendiamin*, $C_6H_3.OCH_3.NHCH_3.NH_2$ (F. 67—68°, weifse Nadeln aus Lg.) reduziert, b. beim Kochen mit verd. Natronlauge in *Nitrosoguajacolnatrium* (rote Krystalle), bezw. *p-Nitrosoguajacol*:




(Zersetzungstemperatur 140—150° unter Verpuffung, weifse Nadeln oder Säulen) verwandelt, welch' letzteres beim Erhitzen mit Salmiak u. Ammoniumacetat unter zeitweisem Zusatz von kohlensaurem Ammonium das *p-Nitrosoanisidin*, $C_6H_3.NH_2^1.NO^4(OCH_3)^6$ (F. 107° grün) liefert. c. Hydroxylaminchlorhydrat reagiert mit der alkoh. Lsg. der Base unter Bildung von *Methoxychinondioxim*, $C_6H_3OCH_3(NOH)_2$ (F. 250° unter Zers., Bräunung schon bei 235°, grauweise Nadeln) nach folgender Gleichung:




Dieses Dioxim, in Natronlauge gelöst, wird in der Kälte durch Ferricyankalium zu p-Dinitrosoanisol, $C_6H_3(NO)_2OCH_3$ (F. 94—96°, goldgelber Niederschlag), beim Kochen mit Ferricyankaliumlösung dagegen zu p-Dinitroanisol oxydiert. (A. 255. 176—88. 9/12. [9/8.] 89. Erlangen. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

**O. Poppe**, *m-Xylylmalonsäure*. Substituierte Malonsäuren mit aromatischem Radikal sind wenig bekannt, man kennt nur Benzylmalonsäure und die Hydrindendicarbonsäure, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$, aus o-Xylylenbromid, Nach bekannter Methode erhielt Vf. aus m-Xylylbromid den m-Xylylmalonsäureester $(CH_3)^1.C_6H_4(CH_2)^3.CH(COOC_2H_5)_2$ etc., *m-Xylylmalonsäurediäthylester*, $C_{15}H_{20}O_4$, Öl, K. 320°, $K_{150}$.250°, als Nebenprodukt entsteht die Dixylylverbb., welche beim Funktionieren zurückbleibt, verseift u. mit $JCH_3$ in *m-Dixylylmalonsäuredimethylester*, $C_{21}H_{24}O_4$, F. 122° übergeführt wird. Analog entsteht aus dem Diäthylester der *m-Xylylmalonsäuredimethylester*, *Öl*, $K_{760}$. ca. 300°. *m-Xylylmalonsäure*, $C_{11}H_{12}O_4$, Rhomboëder aus Bzl. durch Lg., F. 133°, unter Zers., l. in Bzl., Ä., Chlf., wl. in W. und Lg.; *m-Xylylmalonaminsäureäthylester*, $C_{13}H_{17}O_2N$, mit alkoh. $NH_3$ bei 150°, mkr. Nadeln aus A. oder Bzl., F. 184—186°; *m-Xylylmethylaminsäureäthylester*, $C_{14}H_{19}O_2N$, mit 33%iger wss. Methylaminlsg bei 150°, mkr. Nadeln aus A., F. 118—120°; *m-Xylylmalonanilid*, $CH_3.C_6H_4.CH_2.CH(CONHC_6H_5)_2$), Nadeln aus Bzl. oder A., F. 188°; *m-Xylylessigsäure*, $CH_3.C_6H_4.CH_2.CH_2.COOH$, als Ag-Salz, $C_{10}H_{11}O_2Ag$, analysiert. War nicht krystallinisch zu erhalten und konnte deshalb mit der m-Methylhydrozimmtsäure nicht identifiziert werden. *m-Xylylchlormalonsäurediäthylester*, $CH_3.C_6H_4.CH_2.CCl(COOC_2H_5)_2C$, $K_{150}$. 260°, entsteht aus Natriumchlormalonsäureester oder durch Chlorieren des Xylylmalonsäureesters bei 200°; *m-xylyltartronsaures Kali*, $CH_3.C_6H_4.CH_2.C(OH)(COOH)_2$, aus der vorigen Verb. durch alkohol. KHO, die Säure

selbst spaltet sofort $CO_2$ ab und geht in sirupöse *m-Xylylglykolsäure*, $CH_2.C_6H_4.CH_2.CH(OH)COOH$, über. (B. **23**. 108—13. 10/2. [20/1.] Berlin.) WAGNER.

**O. Poppe**, *Zur Bildung der Dibenzylderivate durch Kondensation.* In der Seitenkette substituierte Toluole gehen leicht in Dibenzylderivate über, wird die Kondensation durch KCN bewirkt, so sollte man eigentlich nach:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH\boxed{HBr} \\ C_6H_5.CH\boxed{HBr} \end{matrix} + 2KCN = \begin{matrix} C_6H_5.CH \\ \| \\ C_6H_5.CH \end{matrix} + 2KBr + 2HCN$$

ein Stilbenderivat erwarten. Thatsächlich entsteht ein Dibenzylderivat, dessen Bild. nicht zu erklären ist. Reaktionsverlauf nach:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH_2Br \\ C_6H_5.CH_2Br \end{matrix} + 2KCN = \begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ | \\ C_6H_5.CHBr \end{matrix} + KCN + KBr + HCN,$$

oder:

$$= \begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ | \\ C_6H_5.CHCN \end{matrix} + 2KBr + HCN$$

findet beim Nitrobenzylchlorid wenigstens teilweise statt, es entsteht Dinitrocyandibenzyl. Vf. findet, daſs auch bei Einw. von KCN auf Phenylbromessigester, $C_6H_5.CHBr.COOC_2H_5$, ein derartiges cyanhaltiges Zwischenprod., der Cyandiphenylbernsteinsäureester, $\begin{matrix} C_6H_5.CH_2.COOC_2H_5 \\ | \\ C_6H_5.CH(CN).COOC_2H_5 \end{matrix}$, entsteht. Dieser Ester geht durch konz. $H_2SO_4$ bei 60° in die Verb. $\begin{matrix} C_6H_5.C<\begin{matrix} CO.NH_2 \\ COOH \end{matrix} \\ | \\ C_6H_5.CH.COOH \end{matrix}$ über, welche bei weiterem Verseifen unter $CO_2$ Abspaltung in Diphenylbernsteinsäure übergeht. Diese entsteht aus der Cyanverb. auch durch nascierenden H, ein Verhalten, welches wohl in der lockeren Bindung in dem tertiären Cyanid begründet ist. Die Auffindung der Cyanverbindung macht die von FRANCHIMONT beobachtete Bildung von Diphenylbernsteinsäure aus Phenylbromessigester durch KCN verständlich.

*Cyandiphenylbernsteinsäurediäthylester*, $C_{21}H_{21}O_4N$, monosymmetrische Prismen aus A., F. 105° (c), ll. in h. A., Ä., Bzl., Chlf., Eg., wl. in k. A., unl. in W.; *Dimethylester*, $C_{19}H_{17}O_4N$, Blättchen aus h. A., F. 101° (c); *Diamylester*, $C_{27}H_{33}O_4N$, Öl. Verb. $\begin{matrix} C_6H_5.C<\begin{matrix} CONH_2 \\ COOH \end{matrix} \\ | \\ C_6H_5.CH.COOH \end{matrix}$, rein aus dem Äthylester mit HCl bei 100°, F. 190°, l. in Ä., Lg., A., unl. in W. Verb. $\begin{matrix} C_6H_5C<\begin{matrix} CO.NH_2 \\ COOC_2H_5 \end{matrix} \\ | \\ C_6H_5CH.COOC_2H_5 \end{matrix}$, s.o.), Nadeln aus Bzl. durch Lg., F. 157° (c). (B. **23**. 113—118. 10/2. [20/1.] Berlin.) WAGNER.

**Richard Seifert**, *Bemerkung zur Arbeit von H. Limpricht: „Über das Verhalten des Anilins zu den Substitutionsprodukten der Oxybenzoësäuren in höherer Temperatur"* (vgl. **90**. I. 29). LIMPRICHT's Phenylimidphenol ist Phenyl-p-amidophenol (Oxydiphenylamin H. II. 463), sein Diacetylphenyl-p-amidophenol das bekannte Diacetylphenyl-p-amidophenol (H. II. 464) und das Diphenylimidphenylen das gleichfalls bekannte Diphenyl-p-phenylendiamin. Die Rk. läſst Vf. in zwei Phasen nach:

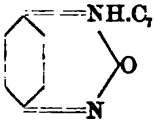
1. $C_6H_3\begin{matrix} COOH \\ -OH \\ NH_2 \end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix} OH \\ NH_2 \end{matrix} + CO_2,$

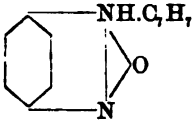
2a. $C_6H_4<\begin{matrix} OH \\ NH_2 \end{matrix} + C_6H_5.NH_2.HCl = C_6H_4\begin{matrix} OH \\ N<\begin{matrix} H \\ C_6H_5 \end{matrix} \end{matrix} + NH_4Cl,$

2b. $C_6H_4<\begin{matrix} OH \\ NH_2 \end{matrix} + C_6H_5.NH_2.HCl + C_6H_5.NH_2 = C_6H_4(NHC_6H_5)_2 + NH_4Cl + H_2O,$

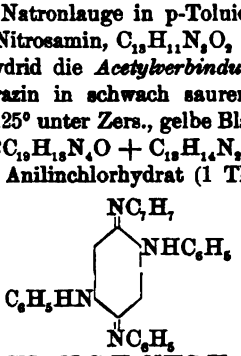
verlaufen, die jede für sich bekannt sind. (B. **23**. 118—20. 10/2. [3/12. 89.].) Wg.

**Albert Reichold**, *Über Phenyl-p-tolylamin.* Bei der Behandlung von 1 Tl. *Phenyl-p-tolylnitrosamin* (F. 45°, hellgelbe Tafeln aus A., dargestellt aus Phenyl-p-tolylamin in alkoh. Lsg. mittels $NaNO_2$ und HCl) mit alkoh. Salzsäure (1 Tl.) entsteht das *p-Nitrosophenyltolylamin*:



oder


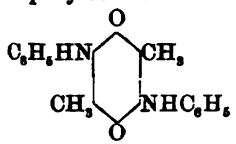

(F. 163°, blaue Prismen oder flache Tafeln aus A., grüne Blättchen oder Tafeln aus Benzol). Dieser Körper ist eine schwache sekund. Base, wird beim Kochen mit Natronlauge in p-Toluidin und Nitrosophenol gespalten, liefert a. mit Nitritlsg. ein Nitrosamin, $C_{13}H_{11}N_3O_2$ (F. 110° unter Zers., grüne Blättchen), b. mit Essigsäureanhydrid die *Acetylverbindung*, $C_{15}H_{14}N_2O_2$ (F. 103°, rote Krystalle), c. mit Phenylhydrazin in schwach saurer Lsg. das *Benzoldiazonitrosophenyltolylamin*, $C_{19}H_{15}N_4O$ (F. 125° unter Zers., gelbe Blätter), nach der Gleichung: $3C_{13}H_{12}N_2O + 2C_6H_5NH.NH_2 = 2C_{19}H_{15}N_4O + C_{13}H_{14}N_2$ (p-Amidophenyltolylamin) $+ H_2O$, d. mit Anilin (4 Tle.) und Anilinchlorhydrat (1 Tl.) beim Erwärmen das *Methylazophenin*:




(F. 230°, rote Blättchen), welches in allen Rkk. sehr dem Azophenin gleicht, e. mittels reduzierender Mittel (Zinn und Salzsäure) das *p-Amidophenyltolylamin*, $C_{13}H_{14}N_2$ (F. 118°, weifse Blättchen).

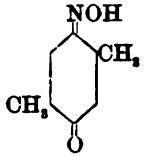
Diese Amidobase liefert *α.* mit Benzaldehyd beim Erwärmen das *Benzylidenamidophenyltolylamin*, $C_6H_5CH{=}N.C_6H_4.NHC_7H_7$ (F. 139°, gelbe Blättchen aus absolutem A.), *β.* mit mit Salicylaldehyd den Körper $C_{20}H_{18}N_2O$ (F. 142°, rotgelbe Krystalle, l. in A., Ä., Bzl.), *γ.* mit p-Nitrobenzaldehyd beim Kochen in alkoh. Lsg. das *p-Nitrobenzylidenphenyltolylamin*, $C_{20}H_{17}N_3O_2$ (F. 130°, rote, goldschillernde Nadeln). (A. **255**. 162 bis 68. 9/12. [9/8.] 89. Erlangen. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

**Ludwig Pflug**, *Über das p-Xylidin.* Es werden zunächst von dem nach der Methode von L. LIMPACH (**87**. 1125) aus technischem Xylidin gewonnenen p-Xylidin folgende Derivate beschrieben: 1. *Formyl-p-xylidin*, $C_9H_{11}NO$ (F. 111—112°, weifse Nadeln aus W.), mittels konz. Ameisensäure; 2. *Benzoyl-p-xylidin*, $C_{15}H_{15}NO$ (F. 140°, weifse Nadeln aus A.), mittels Benzoylchlorid; 3. *Benzyliden-p-xylidin*, $C_6H_5CH{=}N.C_6H_3(CH_3)_2$, (F. 101—102°, gelbe Blättchen aus A.), mittels Bittermandelöl; 4. *Benzyl-p-xylidin*, $C_6H_5CH_2.NH.C_6H_3(CH_3)_2$ (K. 320—325°, hellgelbes Öl), durch Reduktion der vorherigen Verbindung mit Natriumamalgam in absoluter alkoh. Lsg.; 5. *m-Nitrobenzylidenxylidin* (F. 126°, gelbe Nadeln aus A.), mittels m-Nitrobenzaldehyd; 6. *p-Xylochinon* (F. 125°), mittels der Methode von SCHNITER (**87**. 1312). Aus p-Xylochinon erhält man durch Einw. von Anilin ein *Dianilid*:

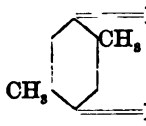



(F. 264°, gelbbraune Nadeln), so dafs das Chinonanilid ebenfalls eine analoge Konstitution besitzen mufs, was durch NIETZKI u. SCHMIDT (**89**. II. 407) bestätigt wird.

*Monomethyl-p-xylidin* (K. 225—227° bei 735 mm, D.0,962, mit Wasserdämpfen destillierbar), welches aus Formylxylidin mittels alkoh. Kalilauge und Jodmethyl nach dem Verfahren von ADRIÉ PICTET und P. CRÉPIEUX (**88**. 715) gewonnen wird, liefert in verd. Schwefelsäure gelöst mit Natriumnitrit das *p-Methylxylylnitrosamin*, $C_9H_{12}N_2O$ (rotgelbes Öl), aus welchem beim Behandeln mit alkoh. Salzsäure das isomere *p-Nitroso-p-methylxylidin*, $C_9H_{12}N_2O$ (F. 164°, grüne Nadeln aus Bzl.) resultiert. Letzteres verhält sich wie die übrigen Nitrosobasen, wird a. durch Zinn und Salzsäure zu *Methylxylylendiamin*, $C_6(NHCH_3)^1.CH_3{}^2.H^3.NH_2{}^4.CH_3{}^5.H^6$ (F. 83°, fast weifse Nadeln, wl. in W., ll. in Ä. und A.) reduziert, liefert b. *p-Nitrosoxylenol*:



(F. 165°, gelblichweifse Prismen) analog der Gewinnung von Nitrosophenol aus Nitrosodimethylanilin (B. **8**. 622), und giebt c. *p-Xylochinondioxim*, $C_6H_2(NOH)^1.CH_3^2(NOH)^4(CH_3)^5$ (F. 254°, gelbe Nadeln), mittels Hydroxylamin. Zu erwähnen sind noch: 1. *p-Nitrosoxylidin:*

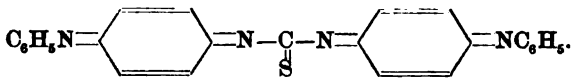


(F. 169°, grüne Nadeln aus Ä. oder Bzl.) aus p-Nitrosoxylenol durch Erhitzen mit Salmiak u. Ammoniumacetat; 2. *Dinitrosoxylol*, $C_8H_8N_2O_2$ (F. ca. 250°, gelb), aus p-Xylochinondioximlösung in Natronlauge und Ferricyankalium. (A. **255**. 168—76. 9/12. [9/8.] 89. Erlangen. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

**Carl Heucke**, *Zur Kenntnis des p-Amidodiphenylamins*. Das am besten aus p-Nitrosodiphenylamin durch Reduktion mittels alkoh. Schwefelammoniums erhaltene p-Amidodiphenylamin (weifse Nadeln) lieferte folgende Derivate: 1. *Benzyliden-p-amidodiphenylamin*, $C_{19}H_{16}N_2$ (F. 107—109°, grünliche Blättchen), mittels Benzaldehyd; 2. *Benzyl-p-amidodiphenylamin*, $C_{19}H_{18}N_2$ (F. 124°, gelbliche, metallischglänzende Blättchen) aus der Benzylidenverbindung durch Reduktion mittels Natrium in alkoh. Lsg.; 3. p-Nitrobenzylidenderivat (F. 172°, rote Nadeln), mittels Nitrobenzaldehyd. 4. m-Nitrobenzylidenderivat (F. 123°, gelbe Blättchen); 5. *o-Oxybenzylidenderivat* (F. 120°, braune Prismen), mittels Salicylaldehyd. 6. $C_{22}H_{22}N_2$ (F. 132°, dunkelbraune Prismen), mittels Cuminol. 7. $C_{17}H_{14}N_2O$ (F. 129°, gelbe Krystallmasse), mittels Furfurol. 8. *Phtalamidodiphenylamin* (Phenylamidophtalanil), $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N.C_6H_4.NH.C_6H_5$ (F. 270°, grüne Nadeln), durch Erhitzen der Amidobase mit Phtalsäure auf 180°; 9. ein *Sulfoharnstoff*, $C_{25}H_{22}N_4S$ (F. 180°, weifse Nadeln), mittels Schwefelkohlenstoff in alkoh. Lsg. nach längerem Kochen:

$$CS_2 + 2C_{12}H_{12}N_2 = H_2S + CS<(NHC_6H_4NHC_6H_5)_2.$$

Dieser Sulfoharnstoff liefert beim Kochen mit Quecksilberoxyd in alkoholischer Lsg. den Körper $C_{25}H_{18}N_4S$ (F. 117°, blafsgrüne Täfelchen), der vielleicht folgendes Chinonimidderivat ist:



10. Chinon mit der Base erwärmt, liefert einen wl. schwarzroten Nd. (F. über 360°) in analoger Rk. wie Chinon und Anilin. 11. p-Amidodiphenylamin wird durch Bleisuperoxyd in ätherischer Lsg. zu *Phenylchinondiimid*, $C_{12}H_{10}N_2 + 3CH_3OH$ (F. 208°, braune Krystalle durch Zusatz von Holzgeist zu dem zunächst erhaltenen Öle). Diese Substanz verhält sich wie ein Indamin, wird durch alkoholisches Schwefelammonium unter Druck (120°) in p-Amidodiphenylamin zurückverwandelt u. scheint wegen des hohen F. 208° kein einfaches Indamin der Formel:

zu sein. Sie giebt beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin schon bei 50° viel blaues Indulin neben Azophenin, $C_{30}H_{24}N_4$. (A. **255**. 188—95. 9/12. [9/8.] 89. Erlangen. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

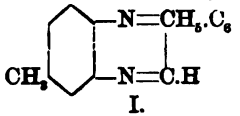
**R. Nietzki** und **B. Pollini**, *Über Nitrotoluidinsulfosäuren*. Acetylierte Amidosulfosäuren sind leicht nitrierbar (vgl. **89**. I. 98). Vff. wandten das Verfahren auf o-Toluidinsulfosäure (H. II. 385) an und erhielten eine Nitrosäure, welche mit verd. $H_2SO_4$ im Rohr bei 170—180° ein mit Wasserdampf flüchtiges Nitrotoluidin liefert, welches demnach in o-Stelle zum Amid nitriert sein mufs, also das benachbarte Nitrotoluidin ist (H. II. 319). Die p-Toluidinsulfosäuren, $C_6H_3(CH_3)^1(SO_3H)^2(CH_3)^4$

und $C_6H_3(NH_2)^1(SO_3H)^3(CH_3)^4$ geben zwei Säuren, welche beide das Nitrotoluidin, $C_6H_3(NH_2)^1(NO_2)^2(CH_3)^4$, lieferten, müssen also $C_6H_2(NH_2)^1(NO_2)^2(CH_3)^4(SO_3)^6$ und $C_6H_2(NH_2)^1(NO_2)^2(SO_3H)^5(CH_3)^4$ sein. Die Säuren krystallisieren in Nadeln u. wurden zu Diamidosäuren reduziert, welche sich wie o-Diamidoverbb. verhalten, d. h. mit Orthodiketonen Azine liefern. Die Säure $C_6H_2(NH_2)^1(CH_3)^3(NO_2)^5(KSO_3)^4$ z. B. bildet mit Krokonsäure die Verb. $C_5H_2O_5\langle{}^{N}_{N}\rangle C_7H_5.SO_3K + H_2O$, grünschillernde Nadeln. (B. **23**. 138—40. 10/2. [27/1.] Basel. Univ.-Lab.) WAGNER.

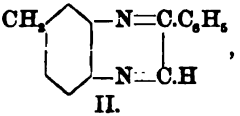
**E. Lellmann** und **A. Donner**, *Über die Konstitution der aus 1-3-4-Tolylendiamin und Bromacetophenon entstehenden Chinoxaline.* HINSBERG (**87**. 798) hat bereits beobachtet, daſs aus 1-3-4-Toluylendiamin und Bromacetophenon zwei Basen nach:

$$C_6H_3(CH_3)\langle{}^{NH_2}_{NH_2} + {}^{CH_2Br}_{CO.C_6H_5} = C_6H_3(CH_3)\langle{}^{N=CH}_{N=C.C_6H_5} + H_2O + HBr + 2H,$$

gebildet werden. Nicht entschieden wurde, welches der entstandenen *Phenyltoluchinoxaline*, F. 136° u. 79°, einer jeden der Formeln:

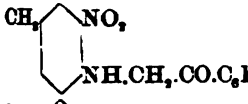


I.

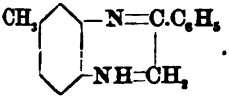


II.

entspricht. Indem Vff. Phenacylnitrotoluidin:



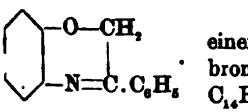
reduzierten, erhielten sie statt der erwarteten Amidoverbindung sofort unter Wasserabspaltung Dihydrophenyltoluchinoxalin:



Dieses ging bereits durch Oxydation durch die Luft, vollständig durch $FeCl_3$ oder $HNO_3$ in das Phenyltoluchinoxalin, F. 79°, über, für welches somit Formel II festgestellt ist. Für das Phenyltoluchinoxalin bleibt Formel I.

*Phenacyl-p-toluidin* wird aus kalt gesättigten Lsgg. von p-Toluidin und Bromacetophenon erhalten, $C_6H_4(CH_3)NH.CH_2.CO.C_6H_5$, gelbe Tafeln aus A., F. 134°, ll. in Bzl., weniger in A., Eg., w. konz. HCl, daneben entsteht *Diphenacyl-p-toluidin*, $C_{22}H_{21}O_2N$, Nadeln aus Xylol, F. 255°, kl. in konz. HCl, A. und Bzl. bis 30 Tln. $HNO_3$, D.1,138, im Mörser zerrieben, giebt Phenacyltoluidin das *Phenacyl-m-nitro-p-toluidin*, $(CH_3)^1.C_6H_2(NO_2)^3(NH.CH_2.CO.C_6H_5)^4$, goldgelbe Nadeln aus A., F. 163 bis 165° unter Zers., ll. in Bzl. und Chlf., entsteht auch in geringer Menge aus Phenacylbromid und m-Nitro-p-toluidin. Verwendet man $HNO_3$, D.1,4, so entsteht *Dinitrophenacyl-p-toluidin*, $C_{15}H_{12}O_5N_3$, goldgelbe Nadeln aus A., F. 156° unter Zers., wl. in A., leichter in Bzl. und Chlf. Bei der Reduktion des Phenacyl-m-nitro-p-toluidins mit $SnCl_2$ und HCl entsteht, wie bereits bemerkt, das Phenyltoluchinoxalin, ohne daſs Zwischenprodd. isolierbar sind. (B. **23**. 166—71. 10/2. [25/1.] Tübing. Un.-L.) WG,

**Eug. Lellmann** und **A. Donner**, *Über Phen-α-phenylpazoxin.* Wie vorstehend gezeigt, geht die Gruppe $\begin{matrix}C-NH.CH_2.CO.C_6H_5\\ C-NH_2\end{matrix}$ leicht in einen sechsgliedrigen Ring über. Gleiches war zu erwarten, wenn an Stelle der Imidgruppe ein Sauerstoffatom sich befindet, wie das im o-Amidophenolphenacyläther, $NH_2.C_6H_4.O.CH_2.CO.C_6H_5$, der Fall ist. In der That erhält man beim Reduzieren von o-Nitrophenolphenacyläther direkt statt der Amidoverbindung das Phen-α-phenylpazoxim:



*o-Nitrophenolphenacyläther* erhielten Vff. durch Erhitzen einer innigen Mischung von o-Nitrophenolkalium mit Phenacylbromid in molekularem Verhältnis auf 68° im Wasserbade, $C_{14}H_{11}O_4N$, Nadeln aus A., F. 118°, l. in Bzl., Chlf., Eg.,

weniger in A., A., kl. in W. und konz. HCl. *Phen-α-phenylpazoxin*, $C_{14}H_{11}ON$, Blättchen aus h. W., Nadeln aus h. A., F. 102—103°, l. in konz. mit roter, beim Verdünnen gelbwerdender Farbe, ll. in Bzl., Ä. Chlf., Mineralsäuren, l. in A., Lg., wl. in w. W., $(C_{14}H_{11}ON)_2.H_2PtCl_6$, mkr. Tafeln. (B. **23**. 173—75. 10/2. [25/1.] Tübingen. Univ.-Lab.) WAGNER.

**A. Pinner**, *Über die Einwirkung von Benzamidin auf Acetylmalonsäureäther*. Während im allgemeinen Amidine mit Ketonsäureestern, z. B. nach:

$$C_6H_5.C\langle\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix} + CH_3.CO.CH_2COOC_2H_5 = C_6H_5.C\langle\begin{matrix}N-C.CH_3\\ \\N-COH\end{matrix}\rangle CH_2 + H_2O + C_2H_5OH,$$

unter Bildung von Oxyalkylpyrimidinen reagieren, ist dies beim Acetylmalonsäureester, $CH_3.CO.CH(COOC_2H_5)_2$, nicht der Fall. Statt des erwarteten Phenylmethyloxypyrimidin-β-carbonsäureesters entsteht, wenn Amidinchlorhydrat, Ester u. Natronlauge aufeinander wirken, lediglich Phenylmethyloxypyrimidin, die Carboxäthylgruppe wird also abgespalten. Bringt man aber den Acetylmalonsäureester mit Benzamidinchlorhydrat und konz. $K_2CO_3$-Lösung zusammen, so bildet sich neben dem Pyrimidin eine Verb., welche das *Benzamidid des Benzamidinsalzes der Acetylmalonsäure* ist, nämlich $CH_3.CO.CH\langle\begin{matrix}CO.NH.C(:NH).C_6H_5\\COOH.C_6H_5.C(NH)(NH_2)\end{matrix}$. Die Verb. enthält 1 Mol. $H_2O$, hat F. 71° und zers. sich bei stärkerem Erhitzen nach:

$$C_{19}H_{20}N_4O_4 = C_{15}H_{11}N_3O + NH_3 + CH_3.CO.CH_3 + CO_2.$$

Der Vf. nimmt an, daſs das Benzamidid sich in Acetessigsäure, diese weiter in $CO_2$ und Aceton und das mit dem Carbonyl verbundene Benzamidinradikal (I) spaltet, und daſs dieser Rest sich mit dem Benzamidin zu Benzamidylharnstoff (II) vereinigt:

I. $CH_3.CO.CH\langle\begin{matrix}\boxed{CO.NH.C(:NH).C_6H_5}\\COOH\,\boxed{NH_2.C.C_6H_5\\\quad\ddot{N}H}\end{matrix}$ II. $CO\langle\begin{matrix}NH.C.C_6H_5\\\quad\ddot{N}H\\NH.C.C_6H_5\\\quad\ddot{N}H\end{matrix}$,

aus welchem durch $NH_3$-Abspaltung sofort $CO\langle\begin{matrix}NH-C.C_6H_5\\ \\N=C.C_6H_5\end{matrix}\rangle N$ entsteht. Wahrscheinlich tritt dann Umlagerung zu $OH.C\langle\begin{matrix}N-C.C_6H_5\\ \\N=C.C_6H_5\end{matrix}\rangle N$ ein. Vf. bezeichnet die bei 289° schm. Verb., welche zwischen den trimolekularen Cyanalkylen und der Cyanursäure steht, als *Diphenyloxykyanidin*. (B. **23**. 161—66. 10/2. [28/1.] Berlin.) WG.

**S. Ruhemann**, *Einwirkung von Chloroform und alkoholischem Kali auf Hydraxine*. (JCh. **57**. 50—57. — C. **90**. I. 317.) ARENDT.

**Julius Tafel** u. **Carl Enoch**, *Über die Alkylierung der Säureamide*. In Säureamiden kann Wasserstoff teilweise durch Metall — z. B. Ag und Hg — vertreten werden, diese Verbb. konnten aber nicht mit Jodalkylen umgesetzt werden. Dies ist jetzt gelungen, jedoch entsteht z. B. nicht Äthylbenzamid, $C_6H_5.CO.NH.C_2H_5$, sondern Benzimidoäthyläther, $C_6H_5.C(:NH).OC_2H_5$. Die glatte Umsetzung macht auch für Benzamidsilber die Formel $C_6H_5.C(:NH)OAg$ wahrscheinlich, und es wurde deshalb durch vorsichtige Zers. ein isomeres Benzamid, $C_6H_5.C(:NH).OH$, zu erhalten gestrebt, jedoch ohne Erfolg. Vff. beschreiben *Benzamid-* und *Anisamidsilber* aus den in W. oder verd. A. gel. Amiden mit Silbernitrat u. der berechneten Menge NaOH, erhalten und den *Anisimidoäthyläther*, $C_6H_4(OCH_3).C(:NH).OC_2H_5$, Nadeln, F. 30°, nicht unzers. flüchtig, ll. in Ä. und A., schwerer als W., $C_{10}H_{13}NO_2.HCl$, F. 130° unter Bildung von Anisamid, l. in W. und A., unl. in Ä., $(C_{10}H_{13}NO_2)_2.C_2H_2O_4$, Nadeln, F. 136°, l. in W. und A., unl. in Ä., $(C_{10}H_{13}O_2N)_2.H_2PtCl_6$, gelbe Nadeln,

l. in W., unter teilweiser Zers., wl. in h. A. Durch Spaltung mit alkoh. $NH_3$ wurde *Anisamidin*, $C_6H_4(OCH_3).C(:NH).NH_2$, erhalten, sll. in W., A., unl. in Ä., $C_9H_{10}ONH_2HCl$, ll. in W. und Ä., wl. in Ä., $(C_9H_{10}ON_2)_2H_2PtCl_6$, gelbe Nadeln aus h. W. Den F. des Anisamids (H. II. 979) fanden Vff. bei 161°, nicht bei 137—138°. (B. **23**. 102—8. 10/2. [21/1.] Würzburg. Univ.-Lab.) WAGNER.

**Amé Pictet**, *Über die Eigenschaften einiger Anilide.* Zur Gewinnung der Alkylformanilide wurde eine alkoh. Lsg. von Formanilid mit alkoh. Kalilsg. und Jodmethyl am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sich nach kurzer Zeit die Rk. vollzieht:

$$C_6H_5.NH.COH + CH_3J + KOH = C_6H_5.N<\begin{matrix}COH\\CH_3\end{matrix} + KJ + H_2O.$$

Für die direkte Gewinnung der Alkylacetanilide läßt sich die Rk. nicht anwenden, weil das Natriumsalz des Acetanilids unter den gegebenen Bedingungen zu unbeständig ist. Man erhält aber die Alkylacetanilide leicht, wenn man die Alkylformanilide mit Essigsäureanhydrid erwärmt, wobei die Rk. erfolgt:

$$C_6H_5.N<\begin{matrix}COH\\R\end{matrix} + \begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\end{matrix}>O = C_6H_5.N<\begin{matrix}CO.CH_3\\R\end{matrix} + CH_3.COOH + CO.$$

Indem die Alkylformanilide verseift wurden, erhielt Vf. auch die Monoalkylaniline und hat an diesen drei Reihen von Verbb.: Alkylanilinen, $C_6H_5.NHR$, Alkylformaniliden und Alkylacetaniliden den Einfluß studiert, welchen eine Substitution von H durch $CH_3$ hervorbringt.

Die *Alkylformanilide* sind farb- und geruchlose ölige Fll. von starkem Brechungsvermögen und brennendem Geschmacke. Sie erstarren nicht in einem Gemenge von Eis und Salz. Bei der Destillation bei gewöhnlichem Drucke erleiden sie eine geringe Zers. in CO und Alkylanilin, die um so bedeutender wird, je höher das Molekulargewicht der Verb. ist, und bei dem Benzylformanilid vollständig ist. Von den *Alkylacetaniliden* sind die ersten Glieder der Reihe feste Körper, die aus Bzl. oder PAe. gut krystallisieren. Die dargestellten Monoalkylanilide sind bis auf das Isopropylanilin bekannt. Letzteres ist ein farbloses, angenehm riechendes Öl, dessen Chlorhydrat in kleinen Nadeln krystallisiert, die F. 170° haben und in W. und A. sll. sind. Das Chloroplatinat hat F. 196°. Folgendes sind die Eigenschaften der dargestellten Körper:

| | K | bei mm Druck | $D_4^{16}$ | | F. | K. | bei mm Druck |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Methylformanilid | 253° | 716 | 1,097 | Methylacetanilid | 101° | 253° | 712 |
| Äthyl- „ | 258° | 728 | 1,063 | Äthyl- „ | 54° | 258° | 731 |
| Isopropyl- „ | 261—263° | 720 | — | Isopropyl- „ | 38° | 262° | 728 |
| Propyl- „ | 267° | 731 | 1,044 | Propyl- „ | 47-48° | 266° | 716 |
| Isobutyl- „ | 274° | 731 | — | Isobutyl- „ | fl. | 272-273° | 712 |
| Isoamyl- „ | 285—286° | 728 | 1,044 | Isoamyl- „ | fl. | 287° | 730 |

| | K. | bei mm Druck | $D_4^{18}$ |
|---|---|---|---|
| Methylanilin | 191° | 712 | 0,976 |
| Äthylanilin | 203,5° | 712 | 0,954 |
| Isopropylanilin | 207° | 731 | — |
| Propylanilin | 219,5° | 716 | 0,949 |
| Isobutylanilin | 229—230° | 716 | 0,940 |
| Isoamylanilin | 252,5° | 730 | 0,928. |

Von Interesse ist, daß die K. der Alkylacetanilide genau gleich denen der Alkylformanilide sind. Krystallographisch untersucht wurden: Acetanilid, rhombisch 0,8481 : 2 : 2,067, Methylacetanilid, rhombisch 2,530 : 1 : 2,149, Äthylacetanilid, rhombisch (? Ref.) 0,84059 : 1 : 1, Propylacetanilid, monoklin 1,32641 : 1 : x,. $\beta$ 101° 56',

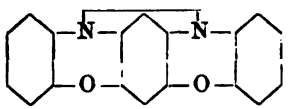
Phenylacetanilid, rhombisch 1,277 : 1 : 2,7917. Unter geeigneterer Wahl der Axen ergiebt sich für die rhombischen Krystalle:

| | a : b : c |
|---|---|
| Methyacetanilid | 2,530 : 1 : 1,0745 |
| Äthylacetanilid | 2,5217 : 1 : 1 |
| Phenylacetanilid | 2,7917 : 1 : 1,2770. |

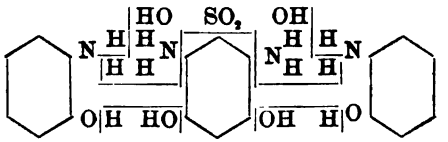
Die Prüfung der physiologischen Wirkung der Anilide wurde von PREVOST und BINET an Tieren vorgenommen. Methylacetanilid und Acetanilid bewirken Umwandlung des Oxyhämoglobins in Methämoglobin, Cyanose und Herabsetzung der Temperatur. Verschieden ist die Wirkung beider auf das Nervensystem, indem Acetanilid Schwäche und Schlafsucht herbeiführt, Methylacetanilid dagegen epileptische Krämpfe. Formanilid hat eine qualitativ ähnliche, aber minder toxische Wirkung als Acetanilid, Methylformanilid wirkt fast ebenso wie dieses. Es scheint also, dafs bei Tieren die toxische Wirkung mit der Anzahl der Methylgruppen zunimmt. Am Menschen dagegen hat nach DUJARDIN-BEAUMETZ und BARDET (**89**. I. 615) das Methylacetanilid stark schmerzstillende Wirkung, geringe Giftigkeit, und bewirkt fast gar keine Cyanose. Das Formanilid ist nach Verss. von REVILLIOD beim Menschen viel giftiger als Acetanilid und Methylacetanilid; es bewirkt starke Cyanose, setzt die Temperatur nur wenig herab und ist nicht schmerzstillend. — Da die Verbb. den Tieren subkutan, den Menschen per os beigebracht waren, so ist vielleicht die Verschiedenheit der Einführungswege die Ursache der verschiedenen Wirkung. Vielleicht aber zeigt sich hier dasselbe wie bei dem Methylmorphin, dem Kodeïn, welches beim Menschen weniger, beim Tiere stärker giftig wirkt als das Morphin. (AGen. **22**. 508—22.) BODLÄNDER.

**Paul Seidel**, *Triphendioxazin als Oxydationsprodukt des Orthoamidophenols.* Vf. hat den rohen Farbstoff, $C_{18}H_{10}N_2O_2$, untersucht, welchen G. FISCHER (Jpr. **19**. 317) durch Oxydation einer wss. Lsg. von salzsaurem o-Amidophenol mit rotem Blutlaugensalz erhalten hat. Der Farbstoff ist in allen Lösungsmitteln fast unl., zeigt aber, mit Ausnahme von W., in diesen grüne Fluoreszenz, l. in Xylol bei 140° 1 : 1000, Nitrobzl. 1 : 100 bei 200°, sublimiert bei 250°, verdampft mit grüner Farbe über 300°, beständig gegen Alkali, giebt mit Acetanhydrid keine Acetylverbindung, konz. HJ bei 170° regeneriert o-Amidophenol, $CrO_3$ in Eg. oder Chlor ist ohne Einw., Br wirkt substituierend, konz. $HNO_3$ bildet ein Mononitroprodukt, *Chlorhydrat*, $C_{18}H_{10}N_2O_2.2HCl$, cantharidengrüne Nadeln, Phenylhydrazin reduziert zur *Leukobase*, $C_{18}H_{12}N_2O_2$, nur in Pyridin ll., Blättchen, dissociiert sich zwischen 250 und 300° in H und Farbstoff, *Diacetat der Leukoverbindung*, $C_{18}H_{10}(C_2H_3O)_2N_2O_2$, Blättchen, F. 295° l. in Nitrobzl., Anilin, Pyridin.

Vf. nimmt für den Farbstoff die Formel:



an, worin >N—N< die chromophore Gruppe. Als Beweis gilt die Nichtbildung einer Acetylverbindung und besonders die Synthese durch Erhitzen von 1 Mol. wasserfreiem s-Diamidoresorcinsulfat und 2 Mol. *o*-Amidophenol nach:



(B. **23**. 182—89. 10/2. [31/1.] Dresden. Organ. Lab. d. Polyt.) WAGNER.

**Paul Hebenstreit**, *Untersuchungen über Sulfosäurecyamide.* Um neben den bisher allein bekannten Derivaten des Cyanamids, in denen ein Wasserstoffatom durch ein Carbonsäureradikal ersetzt ist, auch solche darzustellen, die ein Sulfosäureradikal

enthalten, wurde in Aceton suspendiertes Natriumcyamid mit Benzolsulfonchlorid versetzt. Es entsteht nach der Gleichung:

$$C_6H_5.SO_2Cl + 2\,\begin{matrix}Na\\ H\\ CN\end{matrix}\!\!>\!N = C_6H_5.\begin{matrix}SO_2\\ Na\\ CN\end{matrix}\!\!>\!N + NaCl + CN.NH_2.$$

*Benzolsulfonnatriumcyamid.* Dasselbe ist in Aceton l. und wird aus der von den anderen Rkprodd. abfiltrierten Lsg. durch Zusatz von Ä. in Form von kleinen weifsen Nadeln ausgefällt; in W. und A. ist es ll. Die Krystalle enthalten ein Molekül Krystallw., das erst bei 130° entweicht; bei 140° zers. sich die Verb. Eine gute Ausbeute wurde auch erhalten, als Benzolsulfonchlorid auf eine wss. Lsg. von nur ein Molekül Cyanamid in Ggw. von Natronlauge wirkte. Durch Umsetzung des Natriumsalzes mit Silbernitrat wurde Benzolsulfonsilbercyamid dargestellt; dasselbe ist in h. W. l. u. krystallisiert in kleinen weifsen Krystallblättchen ohne Krystallw.; l. in $NH_3$, unl. in Ä. und A. Das Bariumsalz krystallisiert mit einem Molekül W. aus W. in glänzenden Blättchen; das Bleisalz hat zwei Moleküle W. Die freie Säure wurde aus dem Silbersalz durch Zusatz von HCl und Eindampfen gewonnen; sie ist in k. W. wl., die Lsg. reagiert stark sauer; ll. in A. u. Aceton, wl. in Chlf. u. Bzl., unl. in Ä. Sie krystallisiert mit 1 W. und schm. bei 158°.

$\alpha$- u. $\beta$-Naphtalinsulfonchlorid wurden aus den Natriumsalzen der entsprechenden Sulfosäuren durch Behandlung mit $PCl_5$ gewonnen. Sie reagierten mit Natriumcyamid, welches in Ä. suspendiert war, langsam in der Wärme, u. erst nach 24 Stunden war der Prozefs beendet. *$\alpha$-Naphtalinsulfonnatriumcyanamid*, $C_{10}H_7SO_2.NNa.CN$ scheidet sich aus der alkoh. Lsg. in glänzenden Blättchen aus und ist wl. in h. A. und h. Essigäther, ll. in Aceton, unl. in Ä. Das Silbersalz ist wasserfrei, die freie Säure hat ein Molekül Krystallw., welches so fest gebunden ist, dafs es weder im Vakuum über $H_2SO_4$, noch dicht unterhalb des Zersetzungspunktes der Säure (115°) weggeht. Das *$\beta$-Naphtalinsulfonnatriumcyamid* hat zwei Moleküle Krystallw., die bei 95° entweichen, das Bariumsalz enthält drei Moleküle und die freie Säure ein Molekül Krystallw., welches unterhalb der Zersetzungstemperatur (120°) noch nicht weggeht. Auch mit Äthylsulfonchlorid reagiert Cyanamid in der nämlichen Weise. Das *Äthylsulfonnatriumcyamid* krystallisiert mit einem Molekül Krystallw., das unterhalb des F. der Verb. (88°) nicht weggeht; das Silbersalz ist wasserfrei und hat F. 85°. Die freie Säure $C_2H_5SO_2.NH.CN$ hat F. 134°, enthält kein Krystallw. und ist wl. in k. W., ll. in w. A., unl. in Ä.

Aus der Benzolsulfocyaminsäure, deren Zers. bei 95° beginnt, sublimiert am besten bei 120° Benzolsulfonamid, F. 150°; aus der $\alpha$- und $\beta$-Naphtalinsulfocyaminsäure entstehen $\alpha$- und $\beta$-Naphtalinsulfonamid, F. 153° und 212°. Die Rückstände enthielten in allen Fällen unzersetzte Säure und Cyanursäure, so dafs anzunehmen ist, dafs die Rk. nach der Gleichung erfolgt:

$$3\,\begin{matrix}R.SO_2\\ H\\ CN\end{matrix}\!\!>\!N + H_2O = 3R.SO_2.NH_2 + C_3N_3H_3O_3.$$

(Jpr. [2.] **41**. 97—120.) BODLÄNDER.

**C. Liebermann**, *Über die Isozimmtsäure, eine in Nebenalkaloiden des Cocaïns vorkommende Säure.* Aus den Nebenalkaloiden des Cocaïns gewann Vf. (vgl. **89**. II. 720) die Isozimmtsäure, also diejenige Säure, welche zur Zimmtsäure dieselbe Beziehung hat, wie Fumarsäure zur Maleïnsäure, eine Beziehung, welche durch die Formeln:

$$\begin{matrix}C_6H_5\\ CH\\ \|\\ CH.COOH\end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix}C_6H_5\\ CH\\ \|\\ HOOC.CH\end{matrix}$$

versinnbildlicht wird.

Bei der Unters. handelte es sich zunächst darum, festzustellen, dafs wirklich eine

Isomere, nicht eine Polymere vorlag. Molekulargewichtsbestimmung nach RAOULT in Eg. entschied für erstere Annahme. Die Verschiedenheit von der Zimmtsäure wurde auch krystallographisch festgestellt (durch A. FOCK). Die Isozimmtsäure kann durch kurzes Erhitzen — eine Minute — zum Sieden quantitativ in Zimmtsäure übergeführt werden, nascierender Wasserstoff bildet Hydrozimmtsäure, Br in $CS_2$ bildet Zimmtsäuredibromid, Jod wirkt erst bei mehrstündigem Erwärmen unter Bild. von Zimmtsäure. Durch $KMnO_4$ wird Isozimmtsäure wie Zimmtsäure selbst zers., die verbrauchte Menge des $KMnO_4$ entspricht in beiden Fällen der Gleichung:

$$3C_9H_8O_2 + 12KMnO_4 = 3C_7H_5O_2K + 4CO_2K_2 + CO_2KH + CO_2 + 4H_2O + 12MnO_2,$$

Da, ehe alle die vorstehenden Ergebnisse gewonnen waren, mit der Möglichkeit zu rechnen war, daſs ein Gemenge von Säuren — Zimmtsäure, Hydrozimmtsäure, Phenylessigsäure, Benzoësäure etc. vorlag, wurden Gemische solcher Säuren einem Verfahren unterworfen, wie die Isozimmtsäure bei ihrer Darst. Hierbei wurden diese Gemische stets zerlegt.

Auch rohe Zimmtsäure aus Storax enthielt Isozimmtsäure, 2 kg schon etwas gereinigte Säure lieferten noch 2 g Isozimmtsäure.

Zur Darst. aus den Nebenalkaloiden wurden 38 kg auf Säuren verarbeitet, das Filtrat von den ausgeschiedenen festen Säuren mit Äther ausgeschüttelt und so 700 bis 800 g ölige Säuren erhalten. Durch Abkühlen wurden noch etwa die Hälfte an festen Säuren, namentlich Zimmtsäure, mit etwas $\alpha$- und $\beta$-Truxillsäure u. Benzoësäure entfernt und aus dem öligen Anteile mit PAe. (K. 60—70°) 120 g rohe Isozimmtsäure ausgezogen. Zur Reindarstellung — besonders zur Trennung von Zimmtsäure — diente die verschiedene Löslichkeit in k. PAe. (Isosäure 17 in 100, Zimmtsäure 0,095 in 100), ferner die verschiedene Löslichkeit der Ca-Salze in k. W. (1 : 430 vergl. **89**. I. 219 und das Isosalz 1 in 8 Tln.). Isozimmtsäure, $C_9H_8O_2$, F. 57°, häufig niedriger 45—47°, wahrscheinlich monosymmetrisch, reduziert FEHLING'sche Lsg. nicht, $(C_9H_7O_2)_2Ca + 3H_2O.C_9H_7O_2Ag$, weiſser Nd., nicht lichtempfindlich. (B. **23**. 141—56. 10/2. [9/12.] 89. Berlin. Organ. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

**A. Haller**, *Über die verschiedenen Links-, Rechts- und Racemo-Bornylphenylurethane und über die Isobornylphenylurethane.* In seiner letzten Mitteilung (**89**. II. 413) hat Vf. dargethan, daſs das Links-Isocamphol sein Rotationsvermögen mit der Natur seines Lösungsmittels ändert, während das Links-$\alpha$-borneol sein normales Rotationsvermögen in allen Lösungsmitteln beibehält. Man weiſs andererseits, daſs die Isocamphole oder $\beta$-Borneole für sich oder mit Säuren oder auch mit Na erhitzt, sich in $\alpha$-Camphole umwandeln, deren Einw. auf das polarisierte Licht umgekehrt ist. Diese Unbeständigkeit der Isoborneole macht die Unters. ihrer Derivate sehr schwierig, weil eine geringe Anwendung von Wärme bei der Darstellung bereits bewirken kann, daſs man ein Gemenge von Isomeren hat. Unter den zahlreichen Verbb., welche mit den Borneolen in Beziehung stehen, wählte Vf. das *Bornylphenylurethan*, weil bei dessen Darstellung die Anwendung von Wärme unnötig ist. Diese Verb. wurde zum ersten Male von LEUCKART (**87**. 224) aus einem Camphol unbekannter Herkunft dargestellt, sie entsteht, wenn man gleiche Moleküle Camphol und Phenylisocyanat miteinander mischt:

$$C_{10}H_{17}OH + CO.NC_6H_5 = CO{<}^{NHC_6H_5}_{OC_{10}H_{17}}.$$

Man erhält eine harte M., die aus A. umkrystallisiert wird. Das Bornylphenylurethan bildet weiſse, in Ä., Bzl. und Toluol ll., in k. A. und PAe. wl. feine Nadeln. Der F. der Verb. schwankt je nach der Art des angewandten Borneols. Die folgende Tabelle giebt darüber, sowie über das Rotationsvermögen Auskunft, letzteres wurde in Toluollsg. bestimmt. Das dem Rechts-$\alpha$- u. Links-$\alpha$-camphol entsprechende Derivat wurde direkt bereitet, ebenso wie das vom Links-Isocamphol abgeleitete. Das inaktive

Derivat der beiden $\alpha$-Borneole, welches Vf. als Racemoderivat $\overset{-}{\alpha}\overset{+}{\alpha}$ bezeichnet, wurde sowohl durch Vermischung der beiden Links-$\alpha$- und Rechts-$\alpha$-urethane, als durch direkte Einw. von Carbanil auf das Racemocamphol $\overset{+}{\alpha}\overset{-}{\alpha}$ erhalten:

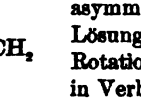
| | | F. | $\alpha_D$ |
|---|---|---|---|
| I. | Bornylphenylurethan Rechts-$\alpha$ . . . . . | 137,75° | +34,22° |
| II. | „ Links-$\alpha$ . . . . . | 137,25 | —34,79 |
| III. | „ Links-$\beta$ . . . . . | 130,05 | —56,77 |
| IV. | „ Racemo $\overset{+}{\alpha}\overset{-}{\alpha}$ . . . . . | 140,00 | 0 |
| | Dasselbe durch Mischung von I. und II . . . . . | 140,00 | 0 |
| V. | Bornylphenylurethan aus einem inakt. Camphol $\overset{+}{\alpha}\overset{-}{\beta}$ . | 133,00 | — 7,50 |
| VI. | „ „ „ „ „ $\overset{-}{\alpha}\overset{+}{\beta}$ . | 132,60 | + 7,32 |

Diese Zahlen zeigen, 1. daſs der F. u. das $\alpha_D$ jedes Paares der analogen Derivate beinahe dieselben sind; 2. daſs das $\alpha_D$ des Links-$\beta$-bornylphenylurethans höher ist als das seiner Isomeren $\alpha$; 3. daſs die von den inaktiven $\overset{+}{\alpha}\overset{-}{\beta}$ und $\overset{-}{\alpha}\overset{+}{\beta}$ Verbb. abstammenden Urethane statt inaktiv zu sein, aktiv sind, was die gröſsere Aktivität der $\beta$-Bornylphenylurethane bestätigt.

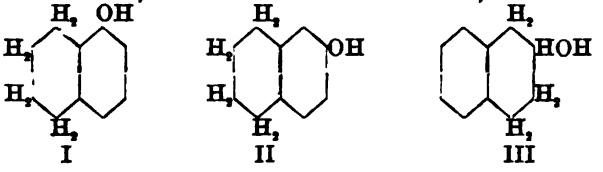
Es war auſserdem von Interesse, zu bestimmen, ob, wie das Links-$\beta$-isocamphol auch sein Phenylurethanderivat eine Änderung seines $\alpha_D$ nach der Natur des Lösungsmittels erfährt. Die Resultate der Verss. waren $\alpha_D$:

| | In Alkohol | In Toluol |
|---|---|---|
| Links-$\beta$-borneol . . . . . | —33,11 | —20,99 |
| Links-$\beta$-bornylphenylurethan . . . . . | —56,77 | —56,77. |

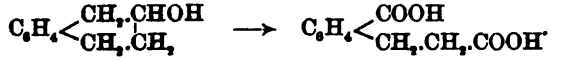
Diese Thatsachen beweisen, daſs es in den Isocampholen die nebenstehende asymmetrische Gruppe ist, welche der Einw. der verschiedenen Lösungsmittel unterliegt, wodurch die Schwankung in dem Rotationsvermögen hervorgebracht wird, wenn jene Gruppe nicht in Verb. eingetreten ist. (Cr. **110**. 149—52. [20/1.*].) Sachsse.



**E. Bamberger** und **W. Lodter**, *Über alicyclisches $\beta$-Tetrahydronaphtol und sekundäre Ringalkohole.* Wie die *Naphtylamine* (vergl. Übersicht **90**. I. 4. 194), nehmen auch die Naphtole, mit Na und sd. Amylalkohol behandelt, vier Atome H auf, beim $\alpha$-Naphtol bildet sich ausschlieſslich ar-$\alpha$-Tetrahydronaphtol (I), beim $\beta$-Naphtol entsteht neben ar-$\beta$-Tetrahydronaphtol (II) auch ac-$\beta$-Tetrahydronaphtol (III):



Letzteres verhält sich nicht mehr wie ein Phenol, sondern wie ein sekundärer A. Hierdurch ist auch synthetisch nachgewiesen, daſs Hydroxyl im Ringe Alkoholnatur bedingen kann, was analytisch schon bei Borneol und Menthol angenommen ist. Diese sekundären Ringalkohole sind charakterisiert durch ihre Neigung zur Wasserabspaltung unter Bildung von Camphen, Menthen oder Dihydronaphtalin, ähnliche Zers. erleiden die Ester und Chloride. Sonst teilen sie die Eigenschaften sekundärer A. der Fettreihe, werden also auch zu Ketonen oxydiert, gehen aber bei weiterer Oxydation in „offene" Carbonsäure mit derselben Zahl von Kohlenstoffatomen über, z. B.:



Beim Tetrahydronaphtol ist übrigens weder ein Keton, noch eine Monocarbonsäure isolierbar, man erhält sofort o-Hydrozimmtcarbonsäure.

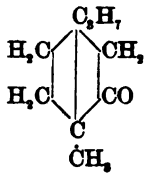
*ac-β-Tetrahydronaphtol*, $C_{10}H_{12}O$, fl., riecht salbeiähnlich. $K_{716}$ 264°, swl. in W., ll. in A., Ä., Bzl., $CS_2$ und Chlf., unl. in Alkali; *ac-β-tetrahydronaphtylkohlensaures Na* wird aus *ac-β-Tetrahydronaphtol* mit Na und $CO_2$ erhalten. Von Derivaten des Naphtols wurden dargestellt: *Acetat*, $C_{12}H_{14}O_2$, Öl, $K_{24}$. 169°; *Benzoat*, $C_{17}H_{16}O_2$, Täfelchen aus A., F. 62—63°, $K_{40}$. 254—255°, ll. in w. A., k. Chlf. u. Bzl. und sd. Lg.; *Chlorid*, $C_{10}H_{11}Cl$, war nicht rein zu erhalten; *ac-β-tetrahydronaphtylxanthogensaures Kupfer*, $C_{10}H_{11}O.CS.S_2Cu$, hellgelbe Krystalle aus $CS_2$. (B. **23**. 197—213. 10/2. [30/1.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

**Eugen Bamberger** und **W. Lodter**, *Über die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Menthol und Borneol.* Wie ac-β-Tetrahydronaphtol (s. vor. Ref.) verhält sich auch Menthol und Borneol, es entsteht Menthylxanthogensäure und Bornylxanthogensäure.

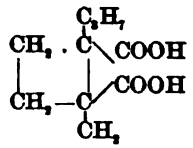
*Menthylxanthogensäure*, $CS{<}^{O.C_{10}H_{18}}_{SH}$, unbeständiges Öl, $CS(OC_{10}H_{19})SCu$, eigelbes Krystallpulver; *bornylxanthogensaures Kupfer*, $CS{<}^{OC_{10}H_{17}}_{SCu}$, eigelbes Krystallpulver. (B. **23**. 213—15. 10/2. [30/2.].) WAGNER.

**Eugen Bamberger** und **F. Bordt**, *Über aromatisches α-Tetrahydronaphtol* (vergl. vorst. Ref.). Wurde durch Reduktion von α-Naphtol mit Na u. Amylalkohol erhalten und ist identisch mit dem früher (**88**. 1064) aus ar-α-Tetrahydronaphtylamin erhaltenen. Dargestellt wurde *Phenylazo-ar-α-tetrahydronaphtol*, $C_6H_5.N_2.C_{10}H_{10}OH$, kantharidengrüne Täfelchen, aus verd. sd. A., unl. in W., wl. in Bzl., besser in Eisessig und sll. in Chlf.; *Sulfophenylazo-ar-α-tetrahydronaphtol*, $C_6H_4{<}^{SO_3H}_{N_2.C_{10}H_{10}OH}$, Blättchen aus h. W.; *ac-Tetrahydro-α-naphtoläthyläther*, $C_{10}H_{11}O.C_2H_5$, Öl, $K_{705}$. 259°. (B. **23**. 215—18. 10/2. [30/1.].) WAGNER.

**Eugen Bamberger**, *Notiz über Camphersäure.* Camphersäure ist bekanntlich indifferent gegen nascierenden H, nach dem Vf. auch gegen HBr und $KMnO_4$, so daſs eine doppelte Bindung nicht wahrscheinlich ist. Vf. betrachtet sie deshalb in Übereinstimmung mit der Campherformel:



als Tetramethylenabkömmling:



(B. **23**. 218—19. 10/2. [30/1.].) WAGNER.

**R. Zaertling**, *Über einige Derivate des Nitro-β-naphtochinons.* β-Naphtochinon reagiert leicht mit o-Diaminen, Phenylhydrazin und Hydroxylamin, über das Verhalten der Substitutionsprodukte in gleicher Hinsicht ist nichts bekannt. Prüfung am *Nitro-β-naphtochinon* — auf WITT's Veranlassung erfolgt — ergab zum Teil andere Resultate als Naphtochinon selbst. Zwar bildet sich mit o-Phenylendiamin ein Phenazin, Phenylhydrazin und Hydroxylamin wirken aber reduzierend. Vf. teilt auch einige Beobachtungen über *Nitro-β-naphtohydrochinon* mit.

*Nitronaphtophenazin*, $C_{10}H_5NO_2.N_2C_6H_4$, grünlichgelbe Prismen aus einer Mischung von 4 R.-Tln. Phenol mit 20 R.-Tln. Eisessig, F. 221—222°, wl. in A., Bzl., Ä., unl. in Lg., l. in 50 Tln. sd. Eisessig, wl. in k. Eisessig, nicht destillierbar; *Amidonaphtophenazin*, $C_{10}H_5.NH_2.N_2C_6H_4$, aus 2 g Nitroverb. mit 25 Tln. alkohol. Schwefelammon nach 2 Stdn. bei 100°, kirschrotes Pulver, F. 191°, wl. in A. u. Ä., etwas

besser in Bzl., sll. in sd. Anilin und Phenol, die Lgg. fluoreszieren nicht wie die anderer Eurhodine. Eine Azoniumbase war aus Nitro-$\beta$-naphtochinon und o-Phenylnaphtylendiamin nicht zu gewinnen.

Phenylhydrazin reduziert unter Bild. von Bzl., Azobenzol, Anilin und Stickstoff die Nitroverb. zum Hydrochinon.

Hydroxylaminchlorhydrat bildet mit in Eisessig oder A. angeschlämmtem Nitro-$\beta$-naphtochinon ein Additionsprod. $C_{10}H_5O_2NO_2(NH_2OH)$, gelbliches, hygroskopisches Pulver, F. 140—141° unter Zers., unl. in Ä., Aceton, spurenweise in Bzl., Toluol, Xylol, unl. in Lg., wird beim Kochen mit Lösungsmitteln unter Bild. von Nitro-$\beta$-naphtohydrochinon reduziert. (B. **23**. 175—80. 10/2. [22/1.] Berlin. Organ. Lab. der techn. Hochsch.) WAGNER.

**Karl Elbs**, *Beiträge zur Kenntnis der Homologen des Anthracens und Anthrachinons* (Schluſs, vgl. **90**. I. 320). Es wurden noch folgende Verbb. dargestellt: 14. *(1-2-4)-Trimethylanthracen* (F. 244°) aus Pseudocumoyl-o-benzoësäure durch Destillation mit Zinkstaub; geht durch Oxydation mit Chromsäure in eisessigsaurer Lsg. in 15. *(1-2-4)-Trimethylanthrachinon* (F. 162°) über. Dasselbe giebt bei Reduktion mit Zinkstaub u. Ammoniak 16. *Trimethylanthracylen*, $C_{17}H_{14}$ (F. 134°). Bei Bromierung desselben erhält man ein bei 105° unter Zers. schm. Dibromid. Durch Oxydation von (1-2-4)-Trimethylanthrachinon mit verdünnter $HNO_3$ entsteht 17. *Anthrachinon-(1-2-4)-tricarbonsäure*, $C_6H_4(CO)_2C_6H(CO_2H)_3$, die bei 320° weder schm., noch zers. wird. Sie bildet drei Reihen Salze. Durch Reduktion der Säure mit Zinkstaub und Ammoniak wird 18. *Anthracen-(1-2-4)-tricarbonsäure*, $C_6H_4(CH)_2C_6H(CO_2H)_3$, gebildet. Bei Nitrierung von (1-2-4)-Trimethylanthrachinon entstehen zwei isomere Mono- und eine Dinitroverb. Bei Oxydation der Mononitroverb. I wird 19. *Nitroanthrachinon-(1-2-4)-tricarbonsäure I*, $C_{12}H_4(CO)_2(CO_2H)_3NO_2$, F. 308—310° gebildet. Dieselbe giebt drei Reihen von Salzen und geht durch Reduktion mit Zinnchlorür in alkalischer Lsg. in 20. *Amidoanthrachinon-(1-2-4)-tricarbonsäure I* über, F. 210°. Aus Mononitrotrimethylanthrachinon II geht bei Oxydation 21. *Mononitroanthrachinon-(1-2-4)-tricarbonsäure II* hervor, $C_{12}H_4NO_2(CO)_2(CO_2H)_3$, schm. bei 360—370° unter Zers., bildet drei Reihen Salze u. wird durch Reduktion in die bei 255° schm. Amidoverb. übergeführt. Bei Reduktion des nicht rein herzustellenden Nitrotrimethylanthrachinons II wurde 22. *Amido-(1-2-4)-trimethylanthrachinon II* erhalten; $C_{12}H_4(NH_2)(CO)_2(CH_3)_3$, F. 156°. 23. Das *Dinitro-(1-2-4)-trimethylanthrachinon* schm. bei 240—260° unter Zers. und wird durch Salpetersäure zu 24. *Dinitroanthrachinon-(1-2-4)-tricarbonsäure*, $C_{12}H_3(NO_2)_2(CO)_2(CO_2H)_3$, oxydiert. 25. *(1-4-2$_1$)-Trimethylanthracen*, $C_{17}H_{16}$, F. 227°, aus Di-p-xylylketon wird durch Chromsäure in Eisessiglsg. in 26. *(1-4-2$_1$)-Trimethylanthrachinon*, $C_{17}H_{14}O_2$, F. 184° übergeführt. Bei Oxydation entstand daraus ein Gemisch von Di- und Tricarbonsäure. 27. *(1-3-3$_1$)-Trimethylanthracen*, $C_{14}H_7(CH_3)_3$, F. 222°, entsteht durch Kondensation von Di-m-xylylketon; es bildet eine bei 142° schm. $\gamma$-Dibromverb. und wird durch Chromsäure in 28. *(1-3-3$_1$)-Trimethylanthrachinon*, $C_{14}H_5O_2(CH_3)_3$, F. 190°, verwandelt. Durch Oxydation des Anthracens mit $HNO_3$ wird 29. *Anthrachinon-(1-3-3$_1$)-tricarbonsäure* gebildet. $C_{14}H_5O_2(CO_2H)_3$, F. über 300°. 30. *Phenylbenzoyl-o-benzoësäure* wurde aus Diphenyl und Phtalsäureanhydrid in Gegenwart von Aluminiumchlorid dargestellt, $C_6H_4(CO_2H)CO.C_6H_4.C_6H_5$, F. 225°. Es gelang nicht, sie durch $H_2SO_4$ zu Phenylanthrachinon zu kondensieren; vielmehr entstand nur 31. *Phenylbenzoyl-o-benzoëmonosulfonsäure*, deren Bariumsalz die Formel $C_{19}H_{12}(CO)<\begin{matrix}SO_3\\CO_2\end{matrix}>Ba + 2H_2O$, hat. Bei Reduktion der Phenylbenzoyl-o-benzoësäure mit Zink u. HCl entsteht 32. das innere *Anhydrid der Phenylbenzhydryl-o-benzoësäure*, $C_6H_4<\begin{matrix}CH.C_6H_4.C_6H_5\\CO\end{matrix}>O$, F. 205—206°.

Reduziert man Phenylbenzoylbenzoësäure mit Zinkstaub u. $NH_3$ in Ggw. von etwas Kupfer, so bildet sich 33. die bei 184—185° schm. *Phenylbenzyl-o-benzoësäure*, $C_6H_5.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.CO_2H$.

Über das Verhalten der Homologen des Anthracens stellt Vf. folgende Regeln auf. Alle homologen Anthracene, ausgenommen diejenigen, welche Kohlenwasserstoffreste in $\gamma$-Stellung besitzen, lassen sich durch Oxydation in Anthrachinone überführen. Die Reduktion der Anthrachinone zu Anthracen ist nur bei solchen Anthrachinonen ausführbar, die keine Methylgruppe in $\alpha$-Stellung haben; die letzteren Verbb. werden in KW-stoffe, die wasserstoffärmer sind als die entsprechenden Anthracene, übergeführt. Bei Oxydation der Anthracene und Anthrachinone mit Seitenketten (die $\gamma$-Homologen ausgenommen) durch verd. $HNO_3$ entstehen Anthrachinoncarbonsäuren mit so viel Carboxylgruppen, als Seitenketten vorhanden sind. Die Pikrinsäureverbb. der homologen Anthracene mit Ausnahme der $\gamma$-Homologen werden durch A. sofort zers. Alle homologen Anthrachinone gaben die Liebermann'sche Anthrachinonreaktion; bei der Rk. von Claus giebt Anthrachinon moosgrüne, die Homologen geben rote, braune oder violette Färbung. (Jpr. [2.] **41**. 121—51. Freiburg i. B.) Bodländer.

**Alfred Einhorn**, *Synthesen von Alkoholsäuren in der Pyridinreihe.* Aus dem *ω-Trichlor-α-oxypropylpyridin*, $C_5H_4N.CH_2.CHOH.CCl_3$ (**37**. 961), welches aus $\alpha$-Picolin und Chloral entsteht, wurde erhalten: durch $PCl_5$ *Pyridyl-α-trichlorpropylen*, $C_5H_4N.CH:CH.CCl_3$, prismatische Nadeln aus A., F. 97°, durch wss. Sodalsg. *Pyridyl-α-milchsäure*, $C_5H_4N.CH_2.CHOH.COOH$, Prismen aus A., F. 124—125°, F. des Pt-Salzes 202—204°, des Goldsalzes (orangefarbene Säulen) 173—174°, durch alkoh. KHO *Pyridylakrylsäure*, $C_5H_4N.CH:CH.COOH$, Nädelchen aus h. W., F. 202—203°, neben etwas Pyridyl-$\alpha$-milchsäure. Aus Pyridylakrylsäure wird durch HBr das *Bromhydrat der Pyridyl-β-brompropionsäure*, $C_5H_4N.CHBr.CH_2.COOH.HBr$, Nädelchen, F. 163—164°, gebildet, Soda regeniert zum Teil die Pyridylakrylsäure, bildet aber auch *Pyridyl-β-milchsäure*, $C_5H_4N.CHOH.CH_2.COOH$, Nädelchen, all. mit charakteristischem Cu-Salz, $(C_5H_4N.CHOH.CH_2.COO)_2Cu.CuO$, ferner *Pyridyläthylen* (Ladenburg **89**. I. 987). Bei der Oxydation der sehr verd. Lsg. des pyridylakrylsauren Natriums entsteht *Pyridylglycerinsäure*, $C_5H_4N.CHOH.CHOH.COOH$, F. 189—190°. Auf die weiter dargestellten Derivate dieser Verbb. soll, da noch ausführliche Publikation in Aussicht gestellt ist, zunächst nicht eingegangen werden.

Anhydroecgonin, Ecgonin, Benzoylecgonin und Cocaïn betrachtet Vf. bez. als die Dihydroverbb. von Pyridylakrylsäure, Pyridyl-$\beta$-milchsäure, Benzoylpyridyl-$\beta$-milchsäure und deren Methylester. (B. **23**. 219—24. 10/2. [29/1.] Aachen. Org. Lab. der techn. Hochsch.) Wagner.

**Ernst Schmidt**, *Über Berberisalkaloide. III. Hydrastin.* In einer früheren Mitteilung (**88**. 834) hatte Vf. im Verein mit F. Wilhelm über die nahen chemischen Beziehungen berichtet, welche das Hydrastin zu dem Narkotin hat; auf Grund der damaligen Verss. sprachen die Vff. das Narkotin als methoxyliertes Hydrastin an.

W. Kerstein bestätigte zunächst die Annahme Ernst Schmidt's, daſs in dem Hydrastinin keine Methoxylgruppe vorhanden ist. Darauf studierte Vf. das Verhalten des Hydrastins und Narkotins gegenüber verschiedenen Agenzien. Gegen $KMnO_4$ in alk. und saurer Lsg., sowie gegen $CrO_3$ verhalten sich beide völlig entsprechend, indem sie als Spaltungsprodukte Cotarnin und Opiansäure, bezw. Hemipinsäure liefern. Bei der trocknen Destillation im H-Strome liefern beide Trimethylamin und Mekonin als Zersetzungsprodukte. Beim Kochen mit J in alkoh. Lsg. wird Hydrastin nach dem Vf. wie folgt gespalten:

$$\underset{\text{Hydrastin.}}{C_{21}H_{21}NO_6} + 6J + H_2O = \underset{\text{Opiansäure.}}{C_{10}H_{10}O_5} + C_{11}H_{10}NO_2J.J_2 + 3HJ.$$

Nach ROSER zerfällt Narkotin unter gleichen Bedingungen im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Narkotin.}}{C_{22}H_{23}NO_7} + 6J + H_2O = \underset{\text{Opiansäure.}}{C_{10}H_{10}O_5} + C_{12}H_{12}NO_2J.J_2 + 3HJ.$$

Durch Zers. mittels $H_2S$ erhielt ROSER zwei Verbb.: das Jodtarkoninmethyljodid, $C_{11}H_8JNO_2.CH_3J$, und das Tarkoninmethyljodid, $C_{11}H_9NO_2.CH_3J$, während Vf. nur Hydrastoninjodid, $C_{11}H_{10}NO_2J$, aus den Reaktionsprodukten des Hydrastins isolieren konnte. Bemerkenswerte Unterschiede zeigen beide Basen jedoch hinsichtlich der aus Tarkoninmethyljodid und Hydrastoninjodid durch Einw. von feuchtem $Ag_2O$ erhaltenen Ammoniumbasen. Die der Spaltung des Tarkoninmethylhydroxyds in Methyltarkoninsäure und Formaldehyd, $C_{11}H_9NO_2.CH_3OH = C_9H_{11}NO_2 + CH_2O$, entsprechende Zers. konnte Vf. weder durch Kochen des Hydrastoninhydroxyds mit W., noch durch Erhitzen mit $Ba(OH)_2$ erzielen. Methoxyl fehlt demnach im Hydrastin, bezw. im Hydrastininhydroxyd, entweder ganz, oder es ist fester gebunden als im Narkotin. Durch Kochen mit W. oder mit verd. $H_2SO_4$ wird Hydrastin nicht gespalten, während Narkotin nach HESSE unter diesen Bedingungen in Opiansäure und Hydrokotarnin übergeführt wird. Mit Acetylchlorid erleidet Hydrastin eine Umwandlung in $C_{21}H_{20}(C_2H_3O)NO_6$, eine Verb., der alle basischen Eigenschaften fehlen, und welche vermutlich ein Kondensationsprodukt, durch das Vorhandensein einer Aldehydgruppe bedingt, reprüsentiert.

A. *Salze des Hydrastins.* Hydrochlorid, $C_{21}H_{21}NO_6.HCl$, mikrokrystallinisches Pulver, in h. W. und Chlf. ll. Hydrobromid, $C_{21}H_{21}NO_6.HBr$, mikrokrystallinisches Pulver, in h. W. l., in Chlf. ll. Hydrojodid, $C_{21}H_{21}NO_6.HJ$, gelblichbraunes, mikrokrystallinisches Pulver, in W. wl. als die vorstehenden Salze. Sulfat, $C_{21}H_{21}NO_6.H_2SO_4$, hygroskopisch. Goldchlorid, $C_{21}H_{21}NO_6.HCl + AuCl_3$, orangegelber Nd.

B. *Beziehungen des Hydrastins zum Narkotin.* Vf. machte die Beobachtung, daſs die durch Oxydation von Narkotin mittels alk. $KMnO_4$ entstehende Hemipinsäure mit den aus Berberin und Hydrastin von SCHMIDT und SCHILBACH dargestellten Hemipinsäure völlig identisch ist. Die FF. der drei Säuren, ihrer Anhydride und Äthylimide waren vollkommen gleich, ebenso das Verhalten gegen $Fe_2Cl_6$ und $AgNO_2$. *Hydrastoninjodid*, $C_{11}H_{10}NO_2J$, Darst. 15 g Hydrastin, 30 g A. und 30 g J werden 10 Stunden am Rückfluſskühler erhitzt. Es entsteht zunächst das Perjodid, $C_{11}H_{10}NO_2.J.J_2$, braune Nadeln, zufolge der Gleichung:

$$\underset{\text{Hydrastin.}}{C_{21}H_{21}NO_6} + 6J + H_2O = C_{11}H_{10}NO_2J.J_2 + \underset{\text{Hydrastinperjodid.}}{} \underset{\text{Opiansäure.}}{C_{10}H_{10}O_5} + 3HJ.$$

Das Perjodid liefert durch Einw. von AgCl: Hydrastoninchlorid, $C_{11}H_{10}NO_2Cl + H_2O$, ll. in W., das mit $HgCl_2$ u. $PtCl_4$ krystallisierte Doppelsalze liefert $C_{11}H_{10}NO_2Cl + HgCl_2$, $(C_{11}H_{10}NO_2Cl)_2PtCl_4$. Übergieſst man das Perjodid mit h. W., leitet $H_2S$ bis zur Entfärbung ein, so gewinnt man Hydrastoninjodid, $C_{11}H_{10}NO_2J$, farblose, nadelförmige Krystalle, deren Verhalten weiter untersucht werden soll. Mit feuchtem $Ag_2O$ behandelt, liefert das Jodid die Ammoniumbase. Das Hydrastin ist folglich als tertiäre Base zu betrachten.

C. *Äthylhydrastin*, $C_{21}H_{20}(C_2H_5)NO_6$. Darst. 5 g Hydrastinäthyljodid werden in h. W. gelöst und mit 9,25 ccm n-KOH versetzt. Gelbgrüne, wasserfreie Nadeln, F. 127°, unl. in W., ll. in Chlf., A. und Ä. $PtCl_4$- und $AuCl_3$-Doppelsalz, gelbliche, bez. orangerote, amorphe Niederschläge.

D. *Phytosterin der Hydrastinwurzel.* Vf. stellte das Phytosterin aus den schmierigen Bodensätzen der Fluidextrakte durch Auswaschen mit W., Umkrystallisieren aus Eisessig und A. dar. Das beigemengte Berberin wurde durch Ansäuren mit HCl gebunden und das Phytosterin mit Ä. ausgeschüttelt, schlieſslich das Fett und Harz

durch alkoh. KOH verseift u. Phytosterin mit Chlf. aus der trockenen Seife extrahiert. Farblose, glänzende Blättchen, F. 133°. (Ar. [3.] **28**. 49—73. 1/2. [1/12.] 89. Marburg.) HEFELMANN.

**Berthelot**, *Bemerkung über die Bildung von Nitraten in den Pflanzen.* Vf. begrüfst die letzthin gemachten Mitteilungen von HECKEL (**90**. I. 429) über das Verschwinden gewisser Alkaloïde bei der Keimung mancher Samen und das Auftreten von Nitraten dafür, als neuen Beweis für seine schon vor Jahren gemachte Angabe über die Entstehung von Nitraten in der Pflanzenzelle. (Cr. **110**. 109. [20/1.*].) SACHSSE.

**Max Landsberg**, *Ätherisches Öl von Daucus Carota.* Bisher war nur bekannt, dafs aus den Wurzeln von Daucus Carota 0,012% Oleum Dauci, eines fast farblosen Öles von durchdringendem Geruch gewonnen werden, $D^{11}$.0,886, ll. in A. Das vom Vf. näher untersuchte Öl war in der Fabrik von SCHIMMEL u. Co., Leipzig, durch Destillation der Früchte mit gespanntem Wasserdampf dargestellt worden. Das gelbgefärbte, von angenehmem, mohrrübenähnlichem Geruch und scharfem Geschmack reagiert sauer u. ist ll. in A., Eisessig, Ä., Chlf., Bzn. etc. $D^{20}$.0,8809, $\alpha = -37°$ bei 100 mm. Wird bei —15° nicht fest. S-, N- und Aldehydreaktion negativ, dagegen gab das Öl Kakodylreaktion auf Essigsäure. Die Zus. war bei zwei Analysen: I. H 11,20%, C 85,75%, O 3,05% und II. H 11,21%, C 85,46%, O 3,33%. Bei 100° begann das Öl zu sd.; von 155° an gingen dann die ersten Anteile, und zwar bis 200° etwa die Hälfte über. Nach öfters wiederholter Fraktionierung sammelte sich das Destillat besonders zwischen 135—165°, sowie zwischen 220—240° an, zwischen diesen Temperaturen wurden jedoch ebenfalls nicht unbedeutende Fraktionen gesammelt.

A. *Terpen des Daucusöles.* Die Fraktion von 156—165°. Wasserhelle Flüssigkeit vom Geruch des Rohöles und neutraler Rk. Zus. ist $C_{10}H_{16}$. DD. 68,9. $D^{20}$. 0,8525, $\alpha = +32,3°$, bei 100 mm. Terpendibromid, $C_{10}H_{16}Br_2$, nach WALLACH dargestellt. Wasserhelle Fl. HCl-Verb. konnte nicht erhalten werden. Cymol wurde durch Einw. von KCN auf das Dibromid nicht gewonnen, es entstand vielmehr ein farbloses Öl von der Zus. $C_{10}H_{14}$. Die Rk. war demnach wie folgt verlaufen:

$$C_{10}H_{16}Br_2 + 2KCN = C_{10}H_{14} + 2KBr + 2HCN.$$

Bei fünfstündigem Erhitzen auf 280° im PAPIN'schen Topf wird das Terpen *invertiert*, zum Teil auch polymerisiert. Das invertierte Terpen liefert bei Einw. von Br ein festes Bromid, F. 124—125°, der Formel $C_{10}H_{16}Br_4$, identisch mit dem Tetrabromid von WALLACH's invertiertem Pinen. Das polymerisierte Terpen geht bei 300° noch nicht über. Beim Bromieren desselben entsteht ein dickes, später erstarrendes Öl von der Zus. $C_{10}H_{16}Br_2$. Weder Terpinhydrat noch krystallinisches Nitrit wurden erhalten. Das Terpen zeigt in seinem ganzen Verhalten grofse Übereinstimmung mit dem Pinen.

B. *Die höher siedenden Anteile des Daucusöls.* Die zwischen 212—230° übergehende Fraktion, die etwa $^4/_{10}$ des Rohöles ausmachte, bildete eine hellgelbe Fl. von schwach aromatischem Geruche, schwachsaurer Rk., nur $D^{20}$.0,9028, $\alpha = -9°$ bei 100 mm. Zus. ist $C_{10}H_{18}O$. Gegenüber chemischen Agenzien keine bemerkenswerten Erscheinungen. Durch Spaltung im PAPIN'schen Topf bei 200° wird das Öl in einen bis 280° übergehenden und einen bis 360° noch nicht übergehenden Anteil zerlegt. Letzterer lieferte gereinigt Zahlen für die Formel $C_{10}H_{16}$. Das Terpen ist somit noch durch geringe Mengen des O-haltigen Prod. verunreinigt. Die leichte Spaltung des letzteren findet, wie Vf. durch Analysen der einzelnen Fraktionen nachzuweisen versucht, vermutlich schon bei der Fraktionierung des Rohöles statt. Die Verb. $C_{10}H_{18}O$ zeigt grofse Ähnlichkeit mit dem *Cineol* und läfst sich als Terpenmonohydrat auffassen; Aufstellung einer Strukturformel ist zur Zeit noch nicht möglich.

Der Rückstand der Spaltung erwies sich im wesentlichen als ein polymerisiertes Terpen, welches anscheinend erst durch Spaltung der Verb. $C_{10}H_{16}O$ entstanden ist. Feste, grünschwarze M., l. in Ä., unl. in A. (Ar. [3.] **28**. 85—96. 1/2. [9/12.] 89. Breslau.) HEFELMANN.

## Medizinische Chemie.

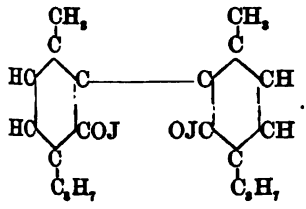
**Obenaus**, *Bemerkungen über den Nutzen einiger neuerer Arzneimittel.* 1. *Das Sulfonal.* Sein Wirkungskreis ist ein eng gezogener, wenn man ihn auf die nervöse Schlaflosigkeit und die durch cerebrale Überregbarkeit bei organischem Gehirnleiden bedingte beschränken will. Es ist auch bei der durch schmerzhafte interne Affektionen bedingten Schlaflosigkeit ein schätzbares Hypnotikon. Sein Vorzug besteht in seiner Unschädlichkeit.

2. *Das Phenacetin* hat nachträgliche Nebenwirkungen, insbesondere Exantheme nicht erkennen lassen.

3. *Das Antipyrin* wurde hypodermatisch als Antineuralgicon geprüft und wirkte nicht mit der ihm nachgerühmten Sicherheit.

4. *Das Glycerin*, als Abführmittel vom Rektum aus, ist nur bei erschwerter Defäkation indiziert. Es wird z. Tl. im Rektum resorbiert und regt durch chemische Reizung der in der Schleimhaut liegenden nervösen Elemente zunächst Stuhldrang und dann eine Peristaltik des Darmes an. (DAr. **45**. 236; DMZ. **11**. 102. 30/1.) PROSK.

**P. J. Eichhoff**, *Über die dermatotherapeutische Wirksamkeit einer neuen Jodverbindung, des Aristols.* Das Aristol wird durch Einw. von Jodjodkaliumlösung auf eine alkal. Thymollösung hergestellt (vgl. Annidalindarstellung **89**. II. 749). Seine Konstitution ist die folgende:



Wegen der Unlöslichkeit des Prod. in Alkali kann man annehmen, daſs das H-Atom des Hydroxyls durch Jod vertreten ist. Das Aristol ist unl. in A., Glycerin, W. etc., ll. in Ä. und fetten Ölen. Es ist wegen seiner leichten Zers. sowohl unter Lichtabschluſs aufzubewahren, als auch deshalb bei seiner Darst. Erwärmung vermieden werden muſs. Vf. fand das Aristol als unschädliches Medikament, frei von toxischen Eigenschaften; es besitzt vor dem Jodoform den Vorzug, daſs es geruchlos ist. Nur bei ulcus molle stand es dem Jodoform in seiner Wirkung nach, bei Psoriasis wirkte es zwar etwas langsamer als die bekannten souveränen Mittel: Chrysarobin, Pyrogallussäure etc., dafür hat es aber den Vorzug, daſs toxische Gefahren und unangenehme Nebenerscheinungen ausgeschlossen sind. Bei Mykosen wirkte das Aristol ebenso günstig, schneller und reizloser als viele anderen Mittel, desgleichen bei ulcus cruris und tertiär syphilitischen Ulcerationen; bei Lupus übertrifft es sogar alle bisher empfohlenen Mittel. (MDr. **10**. 85—96. 15/1. Elberfeld. Städt. Krankenanst.) PROSKAUER.

**R. Kobert**, *Über ein neues Fiebermittel.* Wenn die Behauptung, daſs das Gemeinsame unserer modernen Fiebermittel eine an einen gröſseren Atomkomplex gebundene Amidgruppe sei, wahr ist, so müssen Substanzen, welche eine doppelte Amidogruppe enthalten, besonders gute Fiebermittel sein, namentlich da diese Gruppe, welche als Diamid oder Hydrazin $NH_2—NH_2$ auch frei existieren kann, stark reduzierende Eigenschaften besitzt. Da das Hydrazin stark giftig wirkt, so wird man diese Wirkung durch Einführung von Atomkomplexen abschwächen müssen. Diese Gesichtspunkte führten zur Anwendung des Acetylphenylhydrazins (Hydracetin, Pyrodin) u. des Lävulinsäurephenylhydrazins (Antithermin). Das erstere

ist aber ebenfalls sehr giftig, das letztere wirkt nicht mehr reduzierend und daher auch nur schlecht antifebril. Vf. hat nur weitere Derivate des Phenylhydrazins untersucht, in denen der giftige Phenylkomplex in einen ungiftigeren umgewandelt worden war. Eine solche Verb. ist die *Orthohydraxin-p-oxybenzoësäure*, das *Orthin*, welches von KOLBE in Radebeul dargestellt wird. Das freie Orthin ist sehr leicht zersetzlich, wogegen das Chlorhydrat als weifse M. haltbar ist, besonders bei einem Überschufs freier Säure; die Lsg. desselben verdirbt am Licht schon binnen wenigen Tagen und wird braunschwarz. Die frisch dargestellte wss. Lsg. des Orthins wirkt stark reduzierend auf die Oxydsalze der schweren Metalle; FEHLING'sche Lsg. wird schon in der Kälte momentan gerötet. Hiermit hängt wohl auch seine beträchtliche antiseptische Wirkung zusammen. Kröten und Kreuzottern vertrugen das Mittel im Verhältnisse von 1 : 3000 zu ihrem Körpergewichte; ein Hund von 3,3 kg Gewicht erhielt 0,2 g subkutan und blieb gesund; bei intravenöser Injektion erfolgte Blutzersetzung, wenn gröfsere Dosen angewandt waren, bei kleineren Dosen waren die Erscheinungen dieselben, wie bei subkutaner Injektion. Per os vertrug ein Hund von 12 kg Gewicht 4 Tage hintereinander Dosen von je 1 g. Der Harn bekam stark reduzierende Eigenschaften. Selbst gröfsere Mengen mit dem Futter einer Ziege beigebracht bewirkten Zuckergehalt im Harn und zeigten, dafs man durch eine einmalige Dosis den Körper wochenlang unter den Einfluſs einer reduzierenden Substanz setzen kann. Das Orthin vermindert die Oxydationsprozesse, welche den normal im Blute vorhandenen Zucker, sowie den aus Eiweifs abspaltbaren in gewissen Geweben zu $CO_2$ und $H_2O$ verbrennen. Weitere Verss. lassen auch erkennen, dafs das Orthin, wie alle guten Fiebermittel, die Wärmeabgabe von der Körperoberfläche durch Erweiterung der Hautgefäfse erhöht und auf das Blut keine störenden Wirkungen ausübt. Verss. an fiebernden Menschen wurden von UNVERRICHT (s. folgendes Ref.) mit dem Orthin ausgeführt. Die p-Hydrazinsalicylsäure (p-Hydrazin-o-Oxybenzoësäure) zeigte die gleichen Eigenschaften wie das Orthin. (DMW. **16**. 21—22. 9/1. Dorpat. Pharmakol. Inst.) PROSKAUER.

**Unverricht**, *Antipyretische Versuche*. Vf. hat das Orthin an fiebernden Menschen geprüft, welche zu dem Resultate führten, dafs das Präparat wegen seiner unangenehmen Nebenwirkungen und schlechten Haltbarkeit als Fieber-, sowie als Schmerz- und Hautmittel hinter den gebräuchlichen Medikamenten zurücksteht, und dafs es nur, wenn diese versagen, allenfalls bei Neuralgien versucht zu werden verdient. (DMW. **16**. 22—24. 9/1. Dorpat. Med. Klinik.) PROSKAUER.

**E. Maragliano**, *Über die antipyretische Wirkung des Pyrodins und Acetylphenylhydraxins*. Das letztere mufs eine mächtige toxische Wirkung entwickeln, wenn es antipyretischen Einfluſs ausüben soll, da es anderenfalls wirkungslos bleibt. Dies kann zur Einführung nicht ermutigen; es ist vor allem nicht opportun, die Dosis von 0,2 zu überschreiten und statt des Acetylhydrazins das Pyrodin zu verordnen, da unter diesem Namen im Handel häufig das erstere verabreicht wird. (Rivista clin. 1889; DMZ. **11**. 101—2. 30/1.) PROSKAUER.

**R. Heinz**, *Die praktische Verwendbarkeit von Phenylhydrazinderivaten als Fiebermittel*. Vf. sucht die Frage zu beantworten, ob sich aus dem Phenylhydrazin einfachere Körper ableiten lassen, welche antipyretische Wirkung besitzen. Hierzu wurden das Diacetylphenylhydrazin, Acetyläthylphenylhydrazin, $\alpha$-Monobenzoylphenylhydrazin, $\alpha$-Äthylenphenylhydrazin, Äthylenphenylhydrazinbernsteinsäure, sym. Methylphenylacetylhydrazin, Acetylphenylcarbizin und Acetylphenylsulfocarbizin verwandt. Alle die angeführten Verbb. erwiesen sich als Blutgifte. Es ist die Giftwirk. des Phenylhydrazins nicht allein durch desesn reduzierende Eigenschaften bedingt; aus der absteigenden Giftigkeit von Phenylhydrazin, Monoacetylphenylhydrazin, Diacetylphenylhydrazin ergiebt sich, dafs mit der schrittweisen Ersetzung von H-Atomen durch organische Radikale die Giftwirk. entsprechend abnimmt. Es würde vielleicht ein

Körper, in dem auch das letzte H durch ein Radikal ersetzt wäre, ungiftig sein. Eine solche Verb. ist bisher noch nicht dargestellt worden. Als Derivate des Phenylhydrazins, die kein freies H mehr enthalten, sind das von FREUND und GOLDSMITH beschriebene Acetylphenylcarbizin und Acetylphenylsulfocarbizin (**88**. 1361) zu erwähnen. Aber auch diese ergaben wiederum die charakteristischen Veränderungen der roten Blutkörperchen bei Dosen, bei denen eine Wirk. auf das Zentralnervensystem etc. noch nicht erkennbar war. Mithin scheinen sämtliche einfacheren Phenylhydrazinderivate wegen ihrer Blutgiftnatur als Nervina, bezw. Antipyretica unbrauchbar zu sein. Das Antipyrin, obschon zu seiner Darst. Phenylhydrazin verwandt wird, zeigt jene Blutwirk. nicht und ist daher physiologisch nicht als Hydrazinderivat anzusehen. Offenbar hängt dies damit zusammen, dafs durch den im Antipyrin gegebenen eigenartigen Anschlufs des Pyrazolringes an den Benzolkern die chemische Natur der beiden in die Bildung eingehenden Körper verloren gegangen und ein chem. Individuum neuer Art entstanden ist. (Bkl. **27**. 47—48. Breslau. Pharmakol. Institut.) PROSKAUER.

**P. E. Liverato**, *Wirkung des Phenacetins auf den Stoffwechsel des gesunden Menschen.* Der Einfluſs des Phenacetins auf den Stoffwechsel ist ähnlich wie derjenige des Acetanilids und macht sich besonders hinsichtlich der Quantität der bei der Respiration ausgeschiedenen $CO_2$ bemerkbar. Die Sekretion des Harnstoffs wird nicht gleichmäſsig beeinfluſst, die Urinmenge, die innerhalb 24 Stunden ausgeschieden wird, nimmt bis zu 600 ccm ab, besonders in den ersten Tagen des Gebrauches. Die Verminderung der bei der Atmung ausgeschiedenen $CO_2$ kann sich nach Dosen von 3 oder 4 g Phenacetin auf die Zahlen 8,9—17,6 g erstrecken. (Rivista clin. 1889; DMZ. **11**. 101. 30/1.) PROSKAUER.

**R. Schäffer**, *Über den antiseptischen Wert der Essigsäure in der Geburtshilfe.* Es wurde der antiseptische Wert der Essigsäure mit demjenigen der Carbolsäure verglichen, und zwar an Milzbrandsporen und Staphylococcus aureus. Eine 33%ige Lsg. von Eisessig tötete Milzbrandsporen in 10 Min. noch nicht, dagegen in 20 Min., eine 11%ige Säure erst noch nicht nach 24 Stunden, eine 5,5%ige Lsg. sterilisierte erst nach 20 Tagen die Seidenfäden, an denen die Sporen sich befanden. Der antiseptische Wert der Essigsäure zu dem der Carbolsäure verhält sich, auf diese Sporen bezogen, wie 1 : 15. Der Staphylococcus wurde erst nach 7stündigem Liegen in 5%iger Essigsäure vernichtet, durch 3%ige Carbolsäure aber schon nach 8—11 Sek. (GÄRTNER und PLAGGE, **85**. 665). Daher verhält sich der antiseptische Wert beider wie 210 : 1. Die 5%ige Carbolsäure ist sogar um das 420fache der Essigsäure überlegen. (Bkl. **27**. 49—51. 20/1.) PROSKAUER.

**v. Schröder**, *Diuretin.* Das Diuretin ist auf Veranlassung des Vf.'s von GRAM auf seine diuretischen Wirkk. hin untersucht worden. Als Diuretin wird von der chem. Fabrik von Knoll u. Comp. Ludwigshafen, eine neue Form des Theobromins, das Theobromin-Natronsalicylat, bezeichnet. Das Diuretin wirkt diuretisch durch direkte Beeinflussung der Niere und unterscheidet sich vom Koffeïn dadurch, dafs es nicht zentral erregend wirkt, also nicht Schlaflosigkeit etc. hervorruft. Freies Theobromin ist wegen seiner schweren Löslichkeit zur Verwendung ungeeignet, wird zu schwer resorbiert und erregt leicht Erbrechen. — Das Diuretin, ein weifses Pulver, l. sich in weniger als in der Hälfte seines Gewichtes W. beim Erwärmen auf, mufs aber sowohl fest, als auch in Lsg. gut verschlossen aufbewahrt werden. (ApZ. 1889. Nr. 109; DMZ. **11**. 104. Strafsburg.) PROSKAUER.

**R. Pott**, *Stoffwechselanomalien bei einem Falle von Stauungsicterus.* Bei einer an Carcinoma Mammae erkrankten Frau mufste die Operation wegen hinzugetretenen Icterus verschoben werden. Alsbald traten Geschwüre in der Abdominalhöhle auf. Der Arzt stellte die Diagnose auf Leberkrebs. Da die Leber eine so wichtige synthetische Thätigkeit bei der Erzeugung der Amidkörper entwickelt, so unterwarf Vf.

den Harn der Kranken einer genauen Unters. Da die Sektion verweigert wurde, kann allerdings nicht bestimmt behauptet werden, daſs das Leberparenchym wirklich erkrankt war; möglicherweise handelte es sich um einen Stauungsicterus, den ein auſserhalb der Leber entstandenes Geschwür veranlaſste. Die Harnmengen wurden während des letzten Stadiums der Krankheit unter der Norm gefunden. Die D. der Harne schwankten von 1,023—1,0135, sie wechselten mit den Harnmengen. Die Menge des Gesamt-N im Harne ist um ein Erhebliches vermindert, es wird von der Kranken eine weit geringere Harnstoffmenge ausgeschieden als von Gesunden. Die Menge der Extraktivstoffe im Harne hat eine beträchtliche (relative) Steigerung erfahren. Die Harnsäuremenge ist ebenfalls nur relativ vermehrt, die absolute Harnsäuremenge ist keine andere, als sie auch bei Gesunden gefunden wurde. Auch die $NH_3$-Ausscheidung zeigt nichts Abnormes, dagegen ist die Menge der präformierten Schwefelsäure stark vermindert. Die gepaarten Schwefelsäuren, resp. das Phenol zeigen keine Zunahme, die gerade in icterischen Harnen ziemlich regelmäſsig aufzutreten pflegt. Auch die Indikanausscheidung ist ausnahmsweise nicht erhöht. Die Gallenfarbstoffe sind schon durch die dunkelbraune Farbe des Harns angezeigt, ihre Anwesenheit wird durch die GMELIN'sche Rk. bestätigt. Der letzte Harn der Patientin gab Eiweiſsreaktion, die Prüfung auf Zucker fiel negativ aus. Nach diesen Unters. zeigte der Harn der an Icterus Erkrankten nur einige Abnormitäten, prägnante Veränderungen im Stoffwechsel scheinen sonach bei Icterus nicht aufzutreten. (PAr. **46**. 509—28. 8/1. Bonn, physiol. Inst.) SACHSSE.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

**Georg Foth**, *Konservierung gegorener Getränke durch Elektrizität.* Da die Elektrizität auf das Leben von höher organisierten Wesen einen so weit gehenden Einfluſs auszuüben vermag, so erscheint es wahrscheinlich, daſs sie auf niedrig organisierte Wesen in analoger Weise einwirkt, und diese unter Umständen zu töten vermag. Wenn es gelänge, auch mikroskopische Lebewesen durch Elektrizität zu vernichten und in letzterer ein neues Mittel zu finden, jene erfolgreich zu bekämpfen, so würde dies auch für jene Fälle der Praxis von groſsem Werte sein, wo die Tötung jener Organismen durch Wärme gewisse Miſsstände mit sich führt, und die Anwendung chemischer Mittel ausgeschlossen ist. Neben zahlreichen anderen Fällen kommt hier in betracht die Sterilisierung gegorener Getränke, welche zum Zwecke der Haltbarmachung derselben für längere Transporte nötig wird. Vf. ist nun der Frage näher getreten, ob und unter welchen Umständen es möglich ist, gegorene Getränke mittels Elektrizität zu sterilisieren, und wie die im Bier und Wein sich findenden Mikroorganismen von der Elektrizität beeinfluſst werden. Im Vordergrunde des Interesses stand natürlich das Verhalten der Hefe unter dem Einflusse des elektrischen Stromes. Die Verss. zeigten nun, daſs elektrische Wechselströme, welche, durch eine Fl. geleitet, diese nicht zers., darin suspendierte Hefe nicht zu töten vermögen. Der elektrische Strom übt daher als solcher auf Hefe einen schädlichen Einfluſs nicht aus. Ein solcher wird erst ausgeübt, wenn die Fl., in welcher die Hefe suspendiert ist, durch den elektrischen Strom zers. wird. Das in diesem Falle auftretende Ozon ist, wenn nicht die einzige, so doch eine der hauptsächlichsten Ursachen zur Tötung der Hefe. Es kann daher der elektrische Strom nicht dazu dienen, die Hefe in gegorenen Fll. zu töten, sofern deren chemische Beschaffenheit dieselbe bleiben soll. Die Elektrizität kann daher zur Konservierung von gegorenen Getränken, wie Bier, nicht dienen, falls nicht nur ein Erwärmen mittels elektrischer Wechselströme auf höhere Temperatur, also ein Pasteurisieren beabsichtigt ist. (WBr. **7**. 51—62. 24/1.) SA.

**F. J. Lloyd**, *Über eine Milch von abnormer Beschaffenheit.* Vf. hat bei der Analyse der Milch zweier Kühe (cross-bred shorthorns") die in folgender Tabelle zusammengestellten abnormen Ergebnisse erhalten:

| Dat. | I. Morgens | | | I. Abends | | | II, Morgens | | | II, Abends | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Fett | festes Nichtfett | Summe | Fett | festes Nichtfett | Summe | Fett | festes Nichtfett | Summe | Fett | festes Nichtfett | Sum. |
| 13/11. | 3,41 | 8,47 | 11,88 | 5,71 | 8,63 | 14,34 | — | — | — | — | — | — |
| 19/11. | — | — | — | — | — | — | 3,80 | 8,24 | 12,04 | 4,54 | 8,10 | 12,64 |
| 22/11. | 3,39 | 8,39 | 11,78 | 4,50 | 8,38 | 12,88 | 3,80 | 8,38 | 12,18 | 4,61 | 8,41 | 13,02 |
| 5/12. | 3,44 | 8,28 | 11,72 | 5,12 | 8,48 | 13,60 | 3,07 | 8,21 | 11,28 | 4,50 | 8,52 | 13,02 |
| 10/12. | 2,17 | 7,87 | 10,04 | 4,68 | 8,30 | 12,98 | 3,13 | 8,19 | 11,32 | 5,13 | 8,25 | 13,38 |
| 17/12. | 2,98 | 7,58 | 10,56 | 3,86 | 8,14 | 12,00 | 3,27 | 8,27 | 11,54 | 4,26 | 8,26 | 12,52 |
| 7/1. | 2,70 | 7,50 | 10,20 | 3,64 | 7,68 | 11,32 | 3,93 | 8,13 | 12,06 | 4,95 | 8,19 | 13,14 |

Sowohl Eiweifs als Zucker und andere Bestandteile mit Ausnahme der Asche waren an der Abnahme beteiligt. Die Kühe waren völlig gesund und mit gutem u. genügendem Futter versehen. (LChS. [16/1.*]; ChN. **61**. 58. 31/1.) Bodländer.

**E. Collin**, *Fälschung des Thees in China.* Vf. hat das von Riche (**90**. I. 414) aufgefundene Verfälschungsmittel des Chinesischen Thees: den Imperialthee botanisch untersucht und beschreibt die anatomische Struktur der Blätter. Wohlgelungene Zeichnungen der mkr. Bilder zeigen den Unterschied zwischen den Blättern des echten Thees und des Imperialthees. (JPCh. [5.] **21**. 8—21. 1/1.) Proskauer.

**Perron**, *Über eine Verfälschung der Milch.* Vf. beschreibt eine Verfälschung der Milch, welche er beobachtet hatte, u. die darin besteht, dafs entrahmter Milch eine Emulsion, bestehend aus einem Öle mit einer Boraxlsg. und Gelbei zugesetzt wird. Das Laktobutyrometer giebt bei solcher Milch falsche Resultate. Man mufs, um die Fälschung zu entdecken, 1 l Milch eindampfen, das Fett mit Ä. ausziehen, aus dem Fette die Fettsäuren frei machen und deren E. bestimmen. Eine andere Portion des extrahierten Fettes wird nach der Meissl'schen Methode auf flüchtige Fettsäuren untersucht. Der Nachweis des Borax, welcher einen Teil des zugesetzten Öles verseift, gelingt leicht nach den bekannten Methoden. (JPCh. [5.] **21**. 63—66. 15/1.) Proskauer.

## Agrikulturchemie.

**Julius Stoklasa**, *Konstitution des Knochenmehls.* Vf. dämpfte Knochenmehl unter verschiedenem Drucke und zwar unter dem Drucke von 2,5 Atmosphären 75 Minuten (I), von 1,5 Atmosphären 60 Minuten (II) und von 0,5 Atmosphären 60 Minuten (III) lang. Die Zus. dieser drei Proben war folgende:

| | I | II | III |
|---|---|---|---|
| Organische Substanzen (Glutin, Chondrin) . | 26,38 | 27,82 | 29,54 |
| Fett . . . . . | 5,51 | 9,38 | 11,32 |
| Anorganische Bestandteile . . . . . | 56,24 | 52,43 | 50,43 |
| Hygroskop. und chemisch gebundenes W. . | 11,87 | 10,37 | 8,71 |
| darin: | | | |
| Stickstoff . . . . . | 3,77 | 4,05 | 4,25 |
| Phosphorsäure . . . . . | 19,92 | 18,64 | 17,73 |

Durch ein schwaches Dämpfen erhält man also mehr N-haltige Substanz, aber das Knochenmehl enthält dann 11,32% Fett, welches die Zers. des Glutins, Chondrins und Tricalciumphosphats im Boden verlangsamt. Das Fett extrahiert man auch durch starkes Dämpfen sehr schwer, je gröfser das Korn ist, um so mehr Fett ent-

hält es. Vf. untersuchte nunmehr ein bei 2,5 Atmosphären gedämpftes Mehl und leitet aus seiner Analyse folgende Zus. ab:

| $Ca_3(PO_4)_2$ | $CaHPO_4$ | $Mg_3(PO_4)_2$ | $MgCO_3$ | $CaCO_3$ | $CaSiO_3$ | $CaSO_4$ | $CaF_2$ | $Fe_2(PO_4)_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 34,58 | 6,85 | 1,10 | 2,09 | 2,73 | 2,39 | 0,07 | 0,22 | 1,88 |

Die Summe obiger Zahlen macht 51,91, hierzu kommen 0,61 $Al_2O_3$, 0,03 $Na_2O$, 0,01 $K_2O$ und 3,51 Sand, so daſs die Gesamtsumme der anorganischen Bestandteile 56,07% des Knochenmehls ausmacht. Vf. wendet sich endlich zu der Entfettung der Knochen mittels Benzin nach dem Verfahren von Seltsam u. a. und teilt Analysen solcher Präparate mit. Er findet die ungünstigen Ergebnisse bei Düngeversuchen mit Knochenmehl in dessen Fettreichtum. Fettarmes Knochenmehl (mit 1% Fett) zers. sich rascher und läſst im ersten Jahre mehr Ammoniak entstehen. Nach den Verss. zers. sich fettarmes Knochenmehl in einem Jahre zu 60% und fettreiches zu 25%. (ChZ. **14**. 1—2. 1/1. 21. 4/1. 32—33. 8/1.) Sachsse.

**Theodor Meyer**, *Superphosphatgips und Gipsphosphat.* Vf. entgegnet auf die Ausführungen von Cohn (**90**. I. 221), daſs dieser beide Stoffe verwechselt habe. Beide sind Nebenprodukte der $P_2O_5$-Gewinnung aus natürlichen Phosphaten durch Aufschlieſsen mit Schwefelsäure. Wird der dabei gebildete Gips von der in Freiheit gesetzten $P_2O_5$ einfach getrennt und getrocknet, so erhält man den noch an freier $P_2O_5$-reichen Superphosphatgips, wird er aber vor dem Trocknen erst ausgewaschen, so ist das Prod. Gipsphosphat (auch Düngegips genannt). Dasselbe enthält neben $2^1/_2$—3% unl. noch $^3/_4$% citratlöslicher, aber nur ca. $^1/_4$% in W. l. $P_2O_5$. Sein Preis ist ein sehr niedriger, da der Fabrikant es eher als eine Last ansieht. Dagegen stellt der Superphosphatgips einen gewissen Geldwert dar. Wo es sich darum handelt, den N des Stallmistes vor Verflüchtigung zu bewahren, ist das Gipsphosphat das rationellste Einstreumittel, denn um 14 Teile N zu binden, sind offenbar 71 Teile $P_2O_5$, oder 86 Teile $CaSO_4.2H_2O$ notwendig, also nahezu die gleichen Mengen. Nun kann die Phosphorsäure aber nicht als wasserfreie $P_2O_5$ im Superphosphatgips enthalten sein, sondern etwa in Form einer 50%igen Lsg. An Stelle von 2 Teilen $CaSO_4.2H_2O$ tritt also nur 1 Teil $P_2O_5$. $P_2O_5$-freier Gips muſs folglich gröſsere N-bindende Kraft besitzen als $P_2O_5$-haltiger, als Superphosphatgips. Das Gipsphosphat ist wegen seiner feineren Verteilung dem natürlichen gemahlenen Gipse vorzuziehen, wozu als weiterer Vorteil auch noch sein, einen Wert von 70 Pf. auf 100 kg darstellender $P_2O_5$-Gehalt tritt. (ChZ. **14**. 2. 1/1.) Sachsse.

**J. Merz**, *Über den Fettgehalt des Knochenmehls.* Vf. wendet sich gegen Stoklasa (s. oben) und dessen Behauptung, daſs man mittels Benzin ganz ohne Druck mit einem sehr schlechten Erfolge bei der Erzeugung des Knochenmehls arbeite. Vf. weist nach, daſs der Druck auf die Entfettung nicht den geringsten Einfluſs ausübt. In der Industrie wird ohne den zwecklosen und gefährlichen Druck nicht nur die gröſstmögliche Fettausbeute erzielt, sondern auch ein vorzügliches Knochenmehl. (ChZ. **14**. 95. 22/1.) Sachsse.

**J. H. Gilbert**, *Ergebnisse zwölfjährigen ununterbrochenen Kartoffelbaues auf den Versuchsfeldern zu Rothamsted.* 1. *Ertrag ohne Düngung und nach Anwendung verschiedenen Kunstdüngers.* In diesem Abschnitte werden die Erträge, welche durch verschiedene Kunstdüngung hervorgebracht wurden, gegen ungedüngte verglichen. 2. *Ertrag ohne Düngung und nach Düngung mit Stallmist.* Der Vergleich mit den Ergebnissen, die durch Kunstdünger erzielt werden, zeigt, daſs Stallmist, der etwa jährlich 224 kg N auf 1 ha zuführte, beträchtlich geringere Erträge lieferte als eine N-Düngung aus Kunstdünger mit nur 96 kg N. Der Grund hiervon liegt in den geringen N-Mengen im Stallmiste, welchen die Pflanzen sofort aufzunehmen vermögen, der gröſste Teil des N bleibt zunächst unwirksam. Die Nachwirkung des Stallmistes ist offenbar eine sehr langsame. Die Wirkung des Stallmistes kam der Wirkung von Kunstdünger, in welchem mineralische und N-Düngung gemischt waren, nicht

gleich. 3. *Die in der Ernte jährlich von 1 ha entnommenen Bestandteile.* Ohne Düngung wurde in den Knollen jährlich nur 16,7 kg N aufgespeichert. Durch Mineraldüngung allein erhöhte sich dieser Betrag auf 23,0 kg. Dies beweist, daſs die Pflanze unfähig ist, ohne genügende Zufuhr von Mineralstoffen den gebotenen N auszunutzen. Andererseits wird auf dem ungedüngten Boden von Mineralstoffen mehr aufgenommen als bei ausschlieſslicher N-Düngung. In erster Linie wird unter den verschiedenen Düngungsverhältnissen Kali, in zweiter Phosphorsäure aufgenommen. Ziemlich erwiesen ist es, daſs Kali wesentlich notwendig ist, wenn sich die hauptsächlichsten N-freien Stoffe, Stärke und Zucker bilden sollen. Die Rothamsteder Versa. haben gezeigt, daſs sich in der Asche von Weizen um so mehr Kali vorfand, je reifer das Korn, je mehr also Stärke darin war. Auch bei den Kartoffeln fand sich das meiste Kali in den schwersten Ernten, also in den an Stärke reichsten. Phosphorsäure ist unmittelbar mehr von der Assimilation des N abhängig, also von der Bildung N-haltiger Verbb. Für letztere ist die Ggw. von Schwefel nötig, und die Menge der vorhandenen Schwefelsäure scheint in Beziehung zum N-Gehalte der Kartoffeln zu stehen. Für Cl dürfte ein Zusammenhang mit der Bildung irgendwelcher organischer Verbb. kaum bestehen. Wenn schon beim Anbau anderer Feldfrüchte die Erfahrung gemacht worden ist, daſs von dem N des angewandten Stallmistes nur ein kleiner Teil durch die Pflanze aufgenommen wird, so scheint das Vermögen hierfür bei den Kartoffeln besonders gering zu sein. In der Praxis wird die Kartoffel mit weit mehr Stallmist gedüngt, als man bei anderen Früchten anzuwenden pflegt. Möglicherweise liegt sein wohlthätiger Einfluſs hauptsächlich in der physikalischen Verbesserung des Bodens, welcher lockerer und infolge der Zers. des Mistes wärmer wird.

*Einfluſs der Witterung und der Düngung auf die prozentische Zus. der Knollen.* Die Knollen der trockneren Perioden enthielten meist weniger Mineralstoffe in der frischen Substanz und in jedem Falle beträchtlich weniger Mineralstoffe in der Trockensubstanz, als die Knollen der nassen Periode. In den Kartoffeln waren 80% und mehr des gesamten N im Safte, also in gelöster, leicht wandernder Form vorhanden. Vergleicht man die einzelnen Parzellen des Versuchsfeldes in ihren Erzeugnissen miteinander, so zeigt sich, daſs der prozentische Gehalt an Mineralstoffen und an N, gleichviel ob man ihn auf frische Knollen oder auf Trockensubstanz bezieht, in keinem unmittelbaren Verhältnis zum D. oder zur Trockensubstanzmenge steht, wohl aber zu der gegebenen Düngung. Hohes spezifisches Gewicht und hoher Gehalt an Trockensubstanz fallen zusammen. Die letztere wird durch Mineraldünger allein und am meisten durch Mineral- und N-Düngung gesteigert. Durch N-Düngung allein wird nicht mehr Stärke erzeugt, wohl aber durch N- und Mineraldüngung. Danach hat solche Düngung dieselbe Wirkung auf Kartoffeln wie auf Rüben, worin sich der Zucker vermehrte. Ist also kein Mangel an Mineralstoffen in dem Boden vorhanden, so wird die Erzeugung von Stärke wie von Zucker durch den für die Pflanze verwertbaren N erhöht, mag derselbe durch vorhergehende Düngung angehäuft sein oder unmittelbar zugegeben werden.

In kranken Kartoffeln ist die Anhäufung des N im schwarzen Teile des Markes bemerkenswert, was mit der Beobachtung übereinstimmt, daſs N-haltige Düngung die Krankheit begünstigt. Zucker findet sich im Safte des schwarzes Teiles merklich weniger, die kranken Kartoffeln besitzen allgemein aber einen höheren Zuckergehalt als die gesunden. Die Ursache der Krankheit ist ein Pilz, welcher die Stärke in Zucker umwandelt und diesen aufzehrt. (Bied. **18**. 823—37. Dezember 89.) SACHSSE.

**H. Trimble**, *Peucedanum euryocarpum, eine amerikanische Nährpflanze.* Die Knollen von verschiedenen Peucedanumarten werden von den Indianern Nordamerikas geröstet u. dann gemahlen. Aus dem Mehle wird ein sehr nahrhaftes kuchenartiges Gebäck bereitet. Nach dem Vf. enthalten die Peucedanumknollen:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Stärke | 35,06 % | Harz etc. | 2,68 % |
| Eiweifs | 9,63 „ | Wachs | 2,45 „ |
| Dextrose | 3,66 „ | Asche | 5,06 „ |
| Rohrzucker | 1,80 „ | Feuchtigkeit | 10,30 „ |
| Gummi | 3,61 „ | Cellulose | 25,73 „ |

Es wurde ferner in den Knollen eine geringe Menge eines krystallinischen Körpers gefunden, welche mit dem von SCHLATTER in dem Peucedanum officinale aufgefundenen Peucedanin identisch zu sein scheint. (Amer. Journ. of Pharm. **61**. 556; ChZRep. **14**. 11. 4/1.) SACHSSE.

**M. Kühn**, *Untersuchung einer Kartoffelschlempe.* Eine Tagesdurchschnittsprobe von Kartoffelschlempe aus der Proskauer Dominialbrennerei ergab:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Fett (Ä.-Extrakt) | 0,13 % | Rohfaser | 0,43 % |
| Proteïn (N × 6,25 | 1,61 „ | N-freie Extraktstoffe | 3,50 „ |
| Reinasche | 1,20 „ | Sand in der Reinasche | 0,44 „ |

Die Trockensubstanz bestand aus 1,89 % Fett, 23,44 % Proteïn, 17,47 % Reinasche, 6,26 % Rohfaser und 50,94 % N-freie Extraktivstoffe. (MZ. **18**. 926. Proskau. Milchwirt. Inst.) PROSKAUER.

**L. F. Nilson**, *Heringsfutterkuchen zur Fütterung für Milchkühe.* Vf. hat zwei verschiedene Sorten von Heringsfutterkuchen untersucht. Die eine Sorte war vor zehn Jahren aus 75 Teilen nicht gesalzenem Hering und 25 Teilen grob gemahlenem Hafer bereitet, die andere war neueren Datums und bestand aus 100 kg Hering (mit 25 % Trockensubstanz) und 15 kg Weizenkleie (mit ca. 90 % Trockensubstanz), d. h. beinahe aus $^2/_3$ animalischen und $^1/_3$ vegetabilischen Bestandteilen. Die Versuche mit der letztgenannten Sorte von Heringsfutterkuchen zeigen, dafs diese als Ersatz für Leinsamenkuchen sehr geeignet sind. 1500 g der letztgenannten werden durch 1200 g Heringsfutterkuchen ersetzt, ohne dafs dabei Fett, Protein und Kohlehydrat in der Futterration sehr geändert wird, wobei das Verhältnis zwischen N-haltigen und N-freien Nährstoffen 1 : 5,3 statt 1 : 5,65 wird. Die animalischen Substanzen wurden ebenso leicht wie die vegetabilischen verdaut. Die von den Versuchstieren produzierte Milch wich durch Geruch, Geschmack u. sonstige Eigenschaften von der bei gewöhnlichem Futter produzierten Milch nicht ab. Auch die aus der Milch produzierte Butter scheint mit der gewöhnlichen Butter übereinzustimmen. (Meddelanden fran kongl. Landtbrucks Akademiens Experimentalfält. Nr. 8. 1889; ChZRep. **14**. 7. 4/1.) SACHSSE.

**L. F. Nilson**, *Über den Stickstoffgehalt der Kuhmilch.* Mit Anwendung der Natronkalkmethode hat man nach dem Vf. früher gefunden, dafs der N-Gehalt der Milch bei demselben Tiere selbst bei konstanter Fütterung ziemlich wechselnd war. Bei seinen Unterss. über die Anwendung von Heringsfutterkuchen (s. o.) fand Vf., dafs der N-Gehalt der Kuhmilch bei unveränderter Fütterung für dieselben Tiere als konstant anzusehen ist. Das Resultat ist mit Anwendung der KJELDAHL'schen Methode erlangt. Vf. hebt die grofsen Vorzüge dieser Methode bei derartigen Milchanalysen hervor. (Meddelanden fran kongl. Landtbrucks-Akademiens Experimentalfält. Nr. 9. 1889; ChZRep. **14**. 7. 4/1.) SACHSSE.

**M. Kühn**, *Bestimmung des Trockensubstanz-, resp. des Fettgehaltes der Milch aus deren spez. Gewichte u. Gehalte an Fett, bezw. Trockenmasse mittels der Fleischmann'schen Formeln.* Vf. fand nach diesen Formeln den Trockensubstanzgehalt fast durchgängig um ca. 0,1—0,6 % zu hoch u. infolge dessen den Fettgehalt zu niedrig. Es scheint, als ob die von FLEISCHMANN gefundenen konstanten Werte nicht für jeden Viehstapel und nicht für jede verschiedene Fütterungsweise ganz zutreffend, sondern gewissen geringen Schwankungen unterworfen wären. Jedenfalls gestatten die Formeln, die genannten Bestandteile schnell zu bestimmen. Man kann statt der FLEISCHMANN'schen Tabellen auch diejenigen von HERZ (Die gerichtliche Unters. der

Kuhmilch) mit Vorteil anwenden, aus denen man die Trockensubstanz direkt ablesen kann. (Vgl. Fleischmann **90**. I. 447.) (MZ. **18**. 924—24. Proskau.) Proskauer.

## Analytische Chemie.

**Launcelot W. Andrews,** *Über eine volumetrische Methode von allgemeiner Anwendbarkeit zur Bestimmung gebundener Schwefelsäure.* Die Methode beruht darauf, daſs Bariumchromat in salzsaurer Lsg. sich mit gelösten Sulfaten in Bariumsulfat und Chromate umsetzt, daſs das überschüssige Bariumchromat bei Neutralisation ausfällt, und daſs in das Filtrat nur die der gebundenen $H_2SO_4$ äquivalente Menge l. Chromate übergeht, welches aus Jodkalium Jod frei macht, das mit Thiosulfat titriert wird. Man l. Bariumchromat, welches Bariumsulfat enthalten kann, aber von Bariumcarbonat und von l. Chromaten frei sein muſs, in 3,6%iger HCl, so daſs man eine 2—4%ige Lsg. erhält, fügt einen Überschuſs davon zu der zu untersuchenden annähernd neutralen, kochenden Lsg., die nicht mehr als 2% $SO_3$ enthalten darf, neutralisiert mit Calciumcarbonat, welches von Barium- oder Strontiumcarbonat und von Gips frei sein muſs, in der Hitze oder mit $NH_3$ bei Ggw. von Eisen-, Nickel- oder Zinksalzen, filtriert sofort heiſs und wäscht aus, bis das Waschwasser farblos abläuft. Das Filtrat läſst man abkühlen, versetzt mit Jodkalium u. 5—7 ccm rauchender HCl auf 100 ccm Fl. und titriert mit Thiosulfat, zuletzt unter Anwendung von Stärke als Indikator. Die Methode ist, wie die Beleganalysen ergeben, anwendbar in Ggw. von Mg, Ca, Al, Zn, Mn, Fe, Ni, Co u. Ag; reduzierende Substanzen, Wismut- und Kupfersalze müssen vorher aus der Lsg. entfernt werden, Phosphorsäure darf nicht zugegen sein. Vf. glaubt, daſs auch zur indirekten Bestimmung von Kalium und Natrium neben einander diese Methode anwendbar sei, indem man die Alkalien als Sulfate wägt und die Schwefelsäure nach der vorgeschlagenen Methode bestimmt, die eben so genau sein soll als die gewichtsanalytische Bestimmung als Bariumsulfat. (AmCh. **11**. 567—71; Jowa. 16/11. 89.) Bodl.

**A. Partheil,** *Maſsanalytische Bestimmung des Eisens im Ferrum reductum.* Vf. wendet die jodometrische Bestimmungsmethode für das Eisen im Ferrum reductum an unter der vielfach durch die Erfahrung bestätigten Annahme, daſs das Präparat ausschlieſslich ein Gemenge von Fe und $Fe_3O_4$ darstellt. Die nach folgendem Verfahren ausgeführten Bestimmungen lieferten übereinstimmende Resultate mit der nach der bekannten Quecksilberchlorid-Chamäleonmethode erzielten.

1 g Ferr. reduct. wird in einen 200 ccm-Kolben gebracht und in 40—50 ccm verd. $H_2SO_4$ (1 : 5) gelöst. Man fügt sodann Chamäleonlsg., zuletzt tropfenweise, bis zur bleibenden Rötung hinzu. Ein geringer Überschuſs des Permanganats läſst sich durch eine Spur Zucker leicht beseitigen. Sobald die Fl. die Färbung des Ferrisalzes zeigt, wird nur Marke aufgefüllt. Von dieser Lsg. läſst man 50 ccm = 0,25 g Ferr. reduct. in eine Lsg. von 2 g KJ in etwas W., welche sich in einem Kölbchen befindet, flieſsen und fügt einige Kubikzentimeter HCl hinzu. Nachdem die Mischung im geschlossenen Kölbchen eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur gestanden hat, wird das ausgeschiedene J mit $^1/_{10}$ Normalnatriumthiosulfat zurückgemessen, indem man gegen Ende der Titration etwas Stärkelsg. zufügt.

Die Prüfung des Ferr. pulv. ist in gleicher Weise auszuführen. Aus der Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter $^1/_{10}$ Normalnatriumthiosulfatlsg. (1 ccm = 0,0056 Fe) berechnet man den Gesamteisengehalt; der Prozentgehalt an metallischem Fe ergiebt sich nach einer hier nicht wiederzugebenden Ableitung aus der Formel:

$$Z = \frac{2{,}03\ m}{p} - 262{,}5.$$

p = Gramm Substanz; m = ccm $^1/_{10}$ Normalnatriumthiosulfatlsg. (ApZ. **5**. 55. [1/2.] Pharm.-chem. Inst. Univ. Marburg.) HEFELMANN.

**J. Volhard**, *Über krystallisiertes Quecksilberoxychlorid und die Bestimmung des Quecksilbers.* Das schon von MILTON, ROUCHER, DIETL erhaltene *Quecksilberoxychlorid*, $Hg_3O_2Cl_2$ (kleine, monokline, tafelförmige, schwarze Krystalle, unl. in W., ll. in Säuren, $D^{17}$.8,670) wird am besten dadurch erhalten, daſs man eine kalt gesättigte Sublimatlsg., welche mit Natriumacetat versetzt ist, einige Tage stehen läſst, worauf sich am Boden und an der Oberfläche der Körper abscheidet. Vermehren sich die Kryställchen nicht mehr, so giebt man etwas doppeltkohlensaures Kali hinzu, worauf die Krystallbildung von neuem beginnt. Neben den Kryställchen bildet sich noch ein weiſser flockiger Niederschlag, welcher von den ersteren leicht abgeschlämmt werden kann. — Nach Verf. wird das bei Gegenwart von Schwefelalkalimetall in ätzenden Alkalien gelöste Quecksilbersulfid durch Ammoniaksalze wieder vollständig gefällt, welches Verhalten sich vorteilhaft zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers als Sulfid benutzen läſst, da das hierbei ausfallende Quecksilbersulfid dichter ist, sich viel rascher absetzt, als das durch Schwefelwasserstoff gefällte Sulfid, u. da auch dieses Verfahren bequemer, rascher und sicherer ist. *Ausführung*: Das als *Mercurisalz* vorhandene Quecksilber wird nach dem Neutralisieren der Hauptmasse der Säure durch kohlensaures Natrium mit Schwefelammonium vollständig ausgefällt. Hierzu wird am besten kurz zuvor aus stärkstem Ammoniakwasser bereitetes Schwefelammonium, und zwar in nicht zu groſsem Überschuſs genommen. Nun wird Natronlauge bis zum beginnenden Aufhellen der Fl. zugegeben, dann gekocht und weiter Lauge, bis alles in Lsg. gegangen, zugegeben. Zur Bereitung der Lauge nimmt man am besten Natron ex metallo, muſs dieses jedoch auf Silber prüfen. Das Sulfid wird nun aus der alkalischen Lsg. mittels Ammoniumnitrat in der Siedehitze ausgefällt, dann gekocht, bis das Ammoniak nahezu verdampft ist, durch Dekantieren mit kochendem W. ausgewaschen und dann am vorteilhaftesten in einem Rohr mit Asbestfilter gesammelt und gewogen. Befürchtet man Schwefel im Nd., so setzt man etwas Natriumsulfit zu und kocht noch kurze Zeit. Ein Merkurosalz (Calomel) wird am besten zuerst mit Bromwasser oxydiert und dann erst das Quecksilber mit Schwefelammonium gefällt. Resultate: Hg berechnet für $HgCl_2$ = 73,80; gefunden: 73,86; 73,80; 73,85. (A. **255**. 252—56. 9/12. 89. Halle a/S. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

**J. Lüttke**, *Zur Prüfung des Phenacetins.* Vf. ergänzt die von B. FISCHER (Neue Arzneimittel, **3**. 100) für das Phenacetin zusammengestellten Prüfungsmethoden durch nachstehende Proben: 1. Identitätsprobe: Phenacetin gebe nach dem Kochen mit Salzsäure auf Zusatz von Eisenchlorid Rotfärbung. 2. Reinheitsprüfungen: Phenacetin löse sich klar in Weingeist, Eisessig und hinreichenden Mengen w. W. Phenacetin gebe in einem Gemisch von Chlorkalk und Salzsäure keine Farbenreaktion. (Abwesenheit von Diamidophenolen u. Diamidophenetolen.) (PCH. **31**. 65.) HEFELM.

**Eduard Ritsert**, *Prüfung des Phenacetins.* Von sieben durch Vf. untersuchten Handelsphenacetinen zeigte nur eine genau den F. der reinen Verb. 134,5°, während andere schon bei 130° anfingen, an manchen Stellen zu schmelzen, aber erst bei 135° vollkommen klar und flüssig wurden. Die von SCHWARZ (**88**. 1010) zum Nachweis unzers. Acetanilids vorgeschlagene Isonitrilrk. erwies sich als ungenau, da bei längerem Kochen mit NaOH und Chlf. auch das reinste Phenacetin Isonitrilrk. liefert. Vor allem hat man auf freie O-Amidoverbb. zu prüfen, für deren Gegenwart ein Chamäleonverbrauch der sd. wss. Phenacetinlsg. einigen Anhalt gewährt. Das bei 130° schm. Phenacetin löste sich schon in der 40fachen Menge sd. W., während die reinste Marke 80fache Menge W. benötigte. Beim Versetzen einer mit HCl gekochten erkalteten Lsg. mit Chlorkalk geben die nicht völlig reinen Verbb. blaue, bezw. blauviolette Färbung, während das reine Phenacetin ein Rotviolett liefert. — Vf. machte

die Beobachtung, daſs mit $KMnO_4$ oxydiertes Anilin, mit KOH gekochtes Acetanilid, Phenacetin oder Methacin schon ohne Chlf. die Isonitrilrk. geben; die Verss. werden fortgesetzt. (PZtg. 35. 75. [1/2.].) HEFELMANN.

**A. Stift,** *Über eine modifizierte Form der Kolben zur Bestimmung des Zuckers in den Rüben nach den Digestionsmethoden.* Dem Kolben von KOHLRAUSCH giebt Vf. die in Fig. 46 gezeichnete Form, wobei namentlich der Hals, der bei dem Kolben von KOHLRAUSCH von der durch die punktierten Linien angegebenen Beschaffenheit ist, abgeändert wird. Es wird hierdurch ermöglicht, das ganze Normalgewicht Rübenbrei (52,096 g) auf einmal in den als Trichter dienenden Hals zu bringen und den

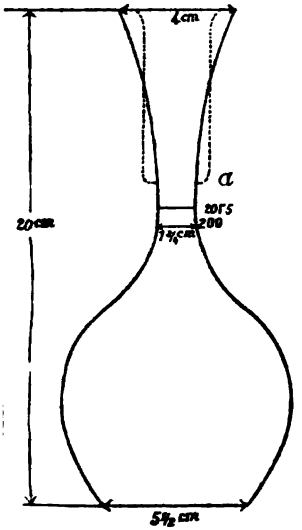



Fig. 46.

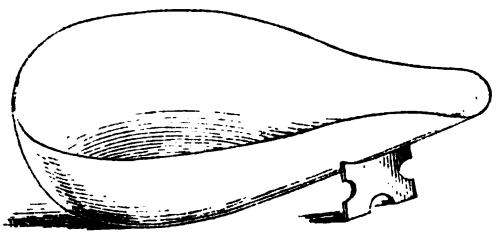


Fig. 47.

Brei ohne Verluste und ohne Gefahr zu laufen, den Kolbenhals zu zertrümmern, durch einen Glasstab in den Kolben zu schaffen. Die Mündung des Kolbens läſst sich beim Schütteln bequem mit dem Handteller verschlieſsen. Der Kolben ist von LENOIR und FORSTER in Wien zu beziehen. — Zum Abwägen des Breies und Einbringen in den Kolben dient zweckmäſsig die von SCHMIDT und HAENSCH in Berlin angefertigte tarierte Neusilberschale. (Fig. 47.) (ÖU. 18. 596—98.) BODLÄNDER.

**L. Roos, Cusson u. Giraud,** *Volumetrische Bestimmung des Tannins in Weinen.* Vf. benutzen zur Fällung des Tannins eine Lsg. von 10%iger Weinsäure, zu welcher bis zur schwach alkal. Rk. Ammoniak u. dann Bleiacetat so lange hinzugefügt worden ist, bis ein bleibender Nd. entstanden ist, von dem die Fl. abfiltriert wird. Das Titer dieser Lsg. stellt man, wie folgt, fest: 25 ccm einer 5 g im Liter enthaltenden äth. Tanninlsg. (= 0,1 g Tannin) werden mit 4—5 Tropfen $NH_3$ versetzt. Man läſst aus einer Bürette die Bleiacetat-Ammoniumtartratlsg. zu der Tanninlsg. flieſsen, nimmt mittels eines Stabes von Zeit zu Zeit etwas von dem Nd. aus dem Glase heraus und bringt letzteren auf ein doppelt gelegtes Stück Filtrierpapier. In die Nähe des Tropfens tupft man etwas von einer Lsg, Schwefelnatrium auf das Papier und beobachtet, zu welcher Zeit um die herausgehobene Probe sich ein brauner Ring von PbS bildet. Die Entstehung desselben zeigt einen Überschuſs der Bleilsg. und damit die völlige Herausfällung des Tannins an. Die angegebene ammoniakalische Lsg. des weinsauren und essigsauren Bleis fällt Mineralsalze nicht, Klärungsmittel, welche kein Tannin enthalten, werden ebenfalls nicht beeinfluſst.

Um im Wein den Tanningehalt zu ermitteln, werden 25 ccm mit $NH_3$ schwach alkal. gemacht; man verfährt dann weiter, wie vorhin angegeben worden ist. Ein Überschufs von $NH_3$ schädigt die Bestimmung, da die Tanninfällung dann nicht so leicht von statten zu gehen scheint. Die Tropfen, welche sich auf dem Papier mit einer leicht grünen Färbung ausbreiten, stören die Erkennung der Endrk., besonders bei einiger Übung in der Handhabung des Verfahrens, nicht. Die angeführte Methode giebt niedrigere Werte, als die Oxydationsmethoden; die Zahlen drücken vielleicht nicht die absolute Tanninmenge aus, sie nähern sich aber sehr der Wahrheit, da das Tannin in der That ganz gefällt wird. (JPCh. [5.] **21**. 59—63. 15/1.) PROSKAUER.

**C. A. Crampton**, *Analyse von Backpulver*. Die Backpulver werden eingeteilt in: 1. *Tartratpulver*; 2. *Phosphatpulver*; 3. *Alaunpulver*. Alle Pulver des Handels werden gegenwärtig unter einer von diesen Bezeichnungen verkauft, obwohl viele von ihnen wenigstens Gemische von zwei verschiedenen Arten sind. Die qualitative Analyse bietet keine besondere Schwierigkeit dar; unter d. Mikr. erkennt man, was gewöhnlich ohne Belang ist, die Füllstoffe. Die Bestimmung der Alkalität lehrt, ob ein grofser Überschufs an Alkalien verwandt wurde. Über die Best. der einzelnen Bestandteile ist folgendes zu erwähnen.

*Kohlensäure*. Der Verf. bedient sich A. E. KNORR's Apparat, welcher besteht aus einem $CO_2$-Entbindungskolben, in dessen Hals eine Säure-Hahnpipette, die oben mit einem Natronkalkrohr fest verbunden ist, eingelassen ist. Seitlich ist der Kolben mit einem Rückflufskühler, einer GEISLER'schen $H_2SO_4$-Waschflasche, einem GEISLER'schen Kaliapparat u. schliefslich mit einem Aspirator verbunden. Vf. bestimmte in jeder Probe 1. die Gesamt-$CO_2$ und 2. die wirksame $CO_2$, worunter er diejenige $CO_2$ versteht, welche beim Backen durch die Säure des Backpulvers in Freiheit gesetzt wird. Dieselbe repräsentiert den eigentlichen Backwert des Pulvers. a. Gesamt-$CO_2$. 1—2 g werden in das vollkommen trockene Entbindungskölbchen eingewogen und mit 10 ccm verd. $H_2SO_4$ nach und nach zersetzt nach bekannter Methode. b. Wirksame-$CO_2$. Geschieht in ganz analoger Weise, nur wird an Stelle der verd. $H_2SO_4$ ausgekochtes W. gesetzt. Das Kölbchen wird zum Sieden erhitzt und die ausgetriebene $CO_2$ nach bekannter Methode bestimmt. Zu langes Kochen ist zu vermeiden, da bei grofsem Überschufs an Bicarbonat durch anhaltendes Kochen nach vollständiger Neutralisation der vorhandenen Säure des Backpulvers Gas ausgetrieben werden kann.

*Stärke*. Geschieht, wie bekannt, durch Inversion mittels verd. HCl und Best. des Reduktionsvermögens der entstehenden Lsg. auf FEHLING'sche Lsg.

*Phosphorsäure*. Geschieht nach der SONNENSCHEIN'schen Molybdänmethode.

*Weinsäure*. Vf. fand die „GOLDENBERG-GEROMENT"-Methode (**88**. 646) als die zweckmäfsigste und verwendet zu deren Ausführung 5 g Backpulver.

*Alkalien*. Geschieht nach der bei der Düngemittelanalyse allgemein angewendeten Methode.

*Thonerde*. Vf. folgt ALLEN's Methode zur Bestimmung von $Al_2O_3$ im Brot. 5 g Backpulver werden in einer Muffel vorsichtig verascht und schliefslich mit etwas $Na_2CO_3$ und $KNO_3$ geschmolzen. Man weicht die Schmelze mit W. auf, säuert mit HCl an und dampft zur Trockene ein, nimmt den Rückstand mit wenig HCl auf, bringt die Lsg. auf $^1/_2$ l. 50 ccm werden mit verd. $NH_3$ versetzt, bis sich der entstandene Nd. beim Umrühren nur schwer löst, wenn man schwach saure Ammoniumacetatlsg. zufügt und zum Kochen erhitzt. Nach ein paar Minuten stellt man für einige Stunden beiseite. Ist nach Verlauf derselben der Nd. gelatinös, so besteht derselbe nur aus Eisen- und Thonerdephosphat, ist er mehr oder minder körnig, so sind phosphorsaure Erden mit gefallen, in welchem Falle er nochmals in verd. HCl gelöst und darauf mit $NH_3$ und Ammoniumacetat behandelt werden mufs. Den Nd. trägt man dann in wss. reines NaOH, in Platin- oder Nickelschale, ein, erhitzt einige

Zeit, verdünnt stark und filtriert. Das Filtrat wird mit HCl schwach angesäuert, mit Ammoniumacetat und wenigen Tropfen Natriumphosphat und schliefslich mit überschüssigem $NH_3$ versetzt. Man filtriert, nachdem fast alles $NH_3$ verjagt ist, wäscht das gebildete Thonerdephosphat aus, verbrennt und wägt es; sein Gewicht mit 3,713 multipliziert, giebt den Ammoniakalaun-, mit 3,873 multipliziert, den Kalialaungehalt des Pulvers an. Die Methode ergab gute Resultate, bessere noch lieferte die Trennung der $P_2O_5$ u. $Al_2O_3$ mittels der Molybdänmethode. Behufs Ausführung schmilzt man die Probe mit Kaliumnatriumcarbonat, löst die Schmelze mit verd. $HNO_3$, verdampft zur Trockene, säuert den Rückstand schwach mit $HNO_3$ an, löst mit W. und verdünnt stark. Ein aliquoter Teil wird mit $NH_3$ fast neutralisiert, mit Ammoniummolybdat zur Abscheidung der $P_2O_5$ versetzt, filtriert, der Nd. in $HNO_3$ gelöst, $NH_4NO_3$ hinzugefügt und wie zuvor gefällt. Im Filtrat fällt man $Al_2O_3$ mit $NH_3$ auf bekannte Weise.

*Kalk.* Als Oxalat in bekannter Weise.

*Schwefelsäure.* In Form von $BaSO_4$.

*Ammoniak.* Nach der KJELDAHL-Methode.

*Wasser.* Nicht aus dem Gewichtsverlust beim Trocknen, sondern durch direkte Bestimmung. (Anl. **15**. 26.) HEFELMANN.

## Technische Chemie.

**Parnell** und **Simpson**, *Extraktion des Schwefels aus Schwefelwasserstoff.* Um die Bildung von Polythionsäuren zu vermeiden, leitet man $H_2S$ in einen Apparat von feuerfestem Thon mit einer beschränkten Menge Luft. Dort verbrennt derselbe, giebt S ab und bildet $SO_2$. Die Prodd. passieren eine Reihe von Kühlkammern, wo der S sich absetzt; $SO_2$ und $H_2S$ werden durch einen mit angesäuertem W. beschickten Reinigungsapparat weiter geführt, in welchem die Gase auf einander reagieren. S scheidet sich ab, und es bildet sich eine geringe Menge Thionsäuren. Nach Abscheidung des S bringt man die Flüssigkeit in die Reinigungsapparate zurück. Die schmutzige Flüssigkeit rührt man mit CaS bis zur alkalischen Rk. an und erhitzt die M. darauf mit Wasserdampf, wodurch S rein erhalten wird und die Thionsäuren sich in $SO_2$ u. $H_2S$ zersetzen. (JPCh. [5.] **21**. 137. 1/2.) HEFELMANN.

**Julius Szilágyi**, *Die im Handel vorkommenden Spiritusgattungen.* Vf. hat den aus verschiedenen landwirtschaftlichen Spiritusfabriken Ungarns erzeugten Rohspiritus auf Fuselgehalt untersucht (nach der (RÖSE-HERZFELD'schen Methode) und giebt in einer Tabelle die Resultate (der geringste Fuselölgehalt in 100 Teilen absoluten A. ist 0,2068, der höchste 0,8178). Ferner hat Vf. die von der Spiritusfabrik und Raffinerie von Grunwald & Co. in Budapest erzeugten gereinigten Spiritussorten analysiert und stellt die Resultate ebenfalls zusammen. (ChZ. **14**. 66. 15/1.) SACHSSE.

**B. Haas**, *Bildung von schwefliger Säure bei der Gärung.* Die kürzlich von PFEIFFER (**89**. II. 954) mitgeteilten Erfahrungen über das Vorkommen der schwefligen Säure im Biere veranlassen den Vf. zur Veröffentlichung der Beobachtungen, welche er bei der Gärung verschiedener Moste gemacht hat. In verschiedenen Mosten von Muscateller-, Portugieser- und Kadarkatrauben trat schweflige Säure auf und verhinderte die Gärung. Diese $SO_2$ konnte nur bei der Gärung des Mostes entstehen, wie vermutet werden kann, durch Reduktion der vorhandenen Sulfate. Die Quantität der bei der Gärung gebildeten $SO_2$ ist wohl in der Regel nur ein kleiner Bruchteil der vorhandenen Schwefelsäure, mitunter kann jedoch die Menge derselben, namentlich in klar filtrierten Mosten, eine sehr ansehnliche sein, wie Vf. an zwei Fällen zeigt. Ein klar filtrierter Most von Laskatrauben enthielt nach sieben Wochen pro Liter 0,0494 g $SO_2$, ein gleicher Most nach $3^1/_2$ Monaten 0,0576 g $SO_2$, trotzdem dafs anfänglich keine Spur davon vorhanden war. Zur Zeit der Bestimmung der $SO_2$ ent-

hielt der erste Most noch 30,3 g, der zweite noch 73,1 g Zucker im Liter, während der Anfangsgehalt 213,0 g gewesen war. Auch bei der Gärung des Zuckers durch Hefe in künstlichen Nährstofflsgg. konnte Vf. die Bildung von $SO_2$ konstatieren, wenn nur wenig Hefe zugesetzt wurde. War jedoch der Hefezusatz ein bedeutender, so bildete sich keine Spur von $SO_2$. Ebensowenig konnte Vf. bisher eine Bildung von $SO_2$ nachweisen, wenn der Most in Berührung mit den Hülsen vergoren wurde. Ist die Gärung bald nach ihrem Beginnen eine energische, und der Verlauf derselben ein möglichst rascher, so entsteht keine $SO_2$, ist hingegen die Intensität der Gärung eine geringe, so findet oft eine teilweise Reduktion des Sulfats statt, und die Gärung wird durch die gebildete $SO_2$ noch mehr verlangsamt. (ZNH. **3**. 241—43. 10/1.)

SACHSSE.

**C. J. Lintner, jun.** *Zur Einwirkung von Diastase auf unverkleisterte Stärke.* Vf. hat vor einiger Zeit (**89**. I. 625) gezeigt, daſs die vollständige Verkleisterung bei den Stärkearten der Getreidesorten erst bei 75—80° liegt, also bei Temperaturen, bei welchen die Diastase nur noch eine sehr geringe Wirkung ausüben kann. Dies und die Erfahrungen der Praxis beweisen hinlänglich, daſs die Malzstärke schon unterhalb der Temperatur der völligen Verkleisterung von der Diastase angegriffen und umgewandelt wird. Nichtsdestoweniger ist es von Interesse, zu sehen, wie sich die Einw. der Diastase auf unverkleisterte Stärke bei verschiedenen Graden unterhalb der Verkleisterungstemperatur gestaltet. Die folgende Tabelle giebt an, wieviel von 100 Teilen Stärketrockensubstanz in jedem Falle umgewandelt wurde:

| | bei 50° | 55° | 60° | 65° |
|---|---|---|---|---|
| Kartoffelstärke | 0,13 | 5,03 | 52,68 | 90,34 |
| Reisstärke | 6,58 | 9,68 | 19,68 | 31,14 |
| Gerstenstärke | 12,13 | 53,30 | 92,81 | 96,24 |
| Grünmalzstärke | 29,70 | 58,56 | 92,13 | 96,26 |
| Dörrmalzstärke | 13,07 | 56,02 | 91,70 | 93,62 |
| Weizenstärke | — | 62,23 | 91,08 | 94,58 |

Die Kartoffelstärke wird also in der That erst bei Erreichung der Verkleisterungstemperatur in erheblichem Maſse umgewandelt, und dasselbe gilt offenbar auch von der Reisstärke. Von den übrigen Stärken wird schon bei 55° ca. 11 mal mehr aufgeschlossen als von der Kartoffelstärke. Doch sind für eine völlige Aufschlieſsung jedenfalls noch die Temperaturen von 65—70° von Bedeutung. Bei jenen Temperaturen ist die Wirkung der ohnehin schon stark geschwächten Diastase allerdings keine intensive mehr, und man kann sich leicht vorstellen, daſs gerade jener bei 65° unaufgeschlossene Teil Veranlassung zu Kleistertrübungen geben kann, wenn er nämlich bei den höheren Temperaturgraden eine nur unvollkommene Umwandlung in der Stärke nahestehende Dextrine erfährt. Durch das Dekoktionsverfahren wird nun unstreitig die Stärke in dem gekochten Maischeanteil sehr gut vorbereitet. Da hierbei aber gleichzeitig nicht unerhebliche Diastasemengen vernichtet werden, so sollte man nicht auſser Acht lassen, daſs die Temperaturen von 60—75° nur langsam überschritten werden. Die vor- und nachherliegenden Grade könnten dagegen ohne Gefahr rascher genommen werden. (WBr. **7**. 22—23. 10/1.) SACHSSE.

**W. A. Valon,** *Über Gasreinigung mit Hilfe von Sauerstoff.* Der dem Gase beigemengte Sauerstoff wurde in der Gasanstalt in Westminster selbst mittels des BRIN'schen Apparates dargestellt (vgl. **89**. I. 483 u. **90**. I. 450). Die verwendeten, mit Baryt gefüllten Retorten sind aus Stahl und in gewöhnliche Gasretorten eingeschlossen. Der Baryt erhielt sich über 2 Jahre gebrauchsfähig. Zwischen den Retorten und dem Sauerstoffbehälter befindet sich ein mit Kalk und Ätznatron gefüllter Reinigerkasten. Eine Regulieruhr regelt den Sauerstoffzusatz zum Gase. Das mit Sauerstoff gemischte Gas passiert drei mit Kalk gefüllte Gasreiniger; davon war der erste, nachdem er 15 Tage in Betrieb war, bei einer täglichen Produktion von 8500 cbm geruchlos und

enthielt kohlensauren Kalk und Schwefel. Das Gas, das in den zweiten Reiniger mit 1519 g $CO_2$ und 10007 g $H_2S$ in 100 cbm eintrat, enthielt, nachdem es denselben passiert hatte, nur Spuren $CO_2$ und 23 g $H_2S$, die völlig in dem dritten Reiniger absorbiert wurden. Die dem Gase zugefügte Menge Sauerstoff beträgt 0,55%. Durch diesen Zusatz wird die Leuchtkraft des Gases etwas erhöht, durch Zusatz von Luft wird sie verringert. Auch bewirkt nur Zusatz von reinem Sauerstoff nicht aber von atmosphärischer Luft, daſs der Kalk aufser dem $H_2S$ auch $CS_2$ aus dem Gase aufnimmt. (Journ. of Gaslighting. **53**. 901; ChZ. **13**. Rep. 294.) BODLÄNDER.

**Saillard**, *Über Wassergas* (vgl. LOWTHIAN BELL **89**. II. 1006). Vf. berichtet über die Besichtigung verschiedener Anlagen in Deutschland und Österreich, bei denen Wassergas zur Verwendung kommt. Die Kosten für einen Kubikmeter Wassergas sind, wenn von dem Verbrauch des gleichzeitig erzeugten sekundären Produktes des Generatorgases abgesehen wird 0,02840—0,03600 M. bei mittlerer Produktion und regelmäſsigem Betriebe. Verwendung findet das Wassergas für sich oder mit Generatorgas gemischt zur Stahlerzeugung in Herdschmelzöfen, zur Tigelstahlerzeugung, zum Schweiſsen von Blechen, zum Schmelzen von Edelmetallen, zum Betriebe von Gasmotoren und zur Beleuchtung, indem Magnesianadeln, die in Kämmen angeordnet sind, durch das Gas weiſsglühend gemacht werden. Namentlich für letzteren Zweck empfiehlt Vf. das Gas wegen des niedrigen Preises; die damit wegen des Gehaltes an CO verbundenen Gefahren können leicht vermieden werden, wenn das Gas, wie es in Gelnhausen geschieht, durch einen Zusatz von Mercaptan riechend gemacht wird.

Zu den Ausführungen von BELL u. SAILLARD bemerkt der Referent in „Stahl und Eisen", daſs die Kosten des Brennmaterials nicht unter allen Umständen über die Zweckmäſsigkeit desselben entscheiden. So beweist die von SAILLARD angeführte Verwendung von Wassergas und Generatorgas nebeneinander zum Stahlschmelzen, daſs, obwohl die Kalorie im Generatorgas billiger ist als im Wassergas, doch letzteres ein sparsameres Arbeiten ermöglicht, weil man dabei nur 1560 Kalorien für 1 kg Stahl, bei Generatorgas aber 2800—3200 Kalorien gebraucht. Das Ideal der Ausnützung der Kohle wäre, auf den Kohlengruben der Kohle den Teer und das $NH_3$ zu entziehen, dann den Koks in Wassergas zu verwandeln und dieses unter hohem Druck in die Städte, bezw. Verbrauchspunkte zu führen. Das als Nebenprod. gebildete Generatorgas würde zum Betriebe der Kompressoren, Pump- und Fördermaschinen dienen. (Sitzung d. Steel and Iron Institute; St. **9**. 993—1000.) BODLÄNDER.

**Neue Sprengmittel**, *Bellit und Securit:* Ammoniumnitrat mit Nitroverbb. der aromatischen Reihe (Dinitrobenzol). *Carbodynamit:* Korkkohle mit 90% Nitroglycerin. *Fuvier's Sprengmittel:* 91,4% Ammoniumnitrat, 8,5% Mononitronaphtalin. *Melenit:* Sprenggelatine und Pikrate. *Petragit:* Nitromelasse, salpetriertes Holzmehl (56,4% $KNO_3$) und Nitroglycerin. *Roburit:* Ammoniumnitrat, Dinitrobenzol und Chlornitrobenzol. *Rauchloses Schieſspulver:* Haferstroh wird mit $HNO_3$ u. $H_2SO_4$ nitriert, mit W. gewaschen, mit Pottaschelsg. zur Entfernung der letzten Reste freier Säure behandelt und hier auf mehrere Stunden lang in eine Lsg. von $KNO_3$, $KClO_3$, $ZnSO_4$ u. $KMnO_4$ gelegt, abgepreſst, gekörnt und getrocknet. *Sprenggelatine*: 7—8% Schieſsbaumwolle aufgelöst enthaltendes Nitroglycerin (**87**. 1244. 1272.) (PCH. **30**. 753. 19/12. 89.) PROSKAUER.

**L. Borucki**, *Die trocknenden Öle und deren Eigenschaften, Prüfung und Verwendung in der Malerei.* An ein trocknendes Öl zur Verwendung in der Maltechnik sind die folgenden Anforderungen zu stellen: Die Öle und Firnisse müssen klar u. durchsichtig sein, und dürfen erstere weder beim Erwärmen noch beim Stehen sich trüben (Eiweiſskörper, Schleim). Mit W. und A. ausgeschüttelt, dürfen die Auszüge nicht saure Rk. zeigen. Sie sollen vollständig verseifbar sein; die trocknenden Öle,

nach der Vorschrift von LIVACHE behandelt, sollen schon nach 24 Stdn. eingetrocknet sein, die Firnisse für sich aufgestrichen, in derselben Zeit bei mittlerer Temperatur feste Massen bilden (Thrane, Mineralharzöle). Beim Veraschen darf kein beträchtlicher Rückstand bleiben. — Nach LIVACHE wird zu 1 g Bleipulver (durch Fällung einer Pb-Lsg. mit Zn erhalten) auf einem Uhrglase höchstens 0,6 g Öl aus einer Bürette so zutropfen gelassen, daſs jeder Tropfen für sich zu stehen kommt. Man läſst bei mittlerer Temperatur in einem sehr hellen Raume stehen. Die Gewichtszunahme ist bei trocknenden Ölen schon nach 18 Stunden beendet, bei nicht trocknenden erst nach 6 Tagen. (Techn. Mittl. f. Malerei **6**. Nr. 74 und 75; ChZ. **13**. Rep. 349. 21/12. 89.) PROSKAUER.

## Patente.

**Badische Anilin- und Sodafabrik**, Ludwigshafen a. Rh. *Darstellung Beizen färbender Oxyketonfarbstoffe.* Diese Oxyketonfarbstoffe, welche Sauerstoffderivate des Aceto- oder Benzophenons, bezw. deren Homologen und Substitutionsprodukten sind, werden erhalten, wenn man entweder Pyrogallol mit Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Benzoësäure, p-Chlorbenzoësäure, Salicylsäure, m-Oxybenzoësäure, p-Oxybenzoësäure, m-Kresotinsäure, $\beta$-Resorcylsäure, Gallussäure und Pyrogallolcarbonsäure oder Resorcin mit Gallussäure zu gleichen Molekülen unter Anwendung von Kondensationsmitteln (Chlorzink, Schwefelsäure, Tetrachlorzinn) durch Erhitzen kondensiert. Die Metalllacke dieser Farbstoffe färben meistens in gelben Nüancen. (Pbl. **10**. 781. DRP. 49149. 24/4. 89.)

**Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.**, Elberfeld. *Darstellung von schwefelhaltigen Derivaten der o-Diamine.* o-Phenylen- oder o-Toluylendiamin wird mit schwefliger Säure oder Natriumdisulfit, mit oder ohne Anwendung eines Lösungsmittels 3—4 Stunden auf 160—200° erhitzt. Die mit Wasserdampf aus dem Reaktionsprodukt abgetriebenen schwefelhaltigen Körper, $C_6H_4N_2S$, bezw. $C_7H_6N_2S$, sollen als Heilmittel, besonders gegen Hautkrankheiten, Verwendung finden. (Pbl. **10**. 752. DRP. 49191. 8/3. 89.)

**Société Anonyme des Matières Colorantes et Produits Chimiques de St. Denis**, Paris. *Darstellung von grauen Farbstoffen aus Nitrosodimethylanilin und dessen Homologen.* Erhitzt man wss. oder alkoh. Lsgg. von salzsaurem Nitrosomonoäthylanilin, Nitrosodimethyl-, bezw. -diäthylanilin oder Nitrosomethyläthylanilin längere Zeit zum Sieden, so entstehen graue bis braune Farbstoffe, welche durch Aussalzen mit Chlorzink oder dgl. abgeschieden werden können. Alle diese Farbstoffe sind basisch und färben mit Tannin gebeizte Baumwolle grauschwarz, wobei Färbungen von groſser Haltbarkeit entstehen. (Pbl. **10**. 852. DRP. 49446. 2/2. 89.)

**Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning**, Höchst a. M. *Darstellung von Ketoketonen.* Bei dem Verfahren zur Herstellung von Ketoketonen durch Kondensationen von Säureäthern mit Ketonen können die Natriumalkylate durch metallisches Natrium ersetzt werden. So entsteht z. B. Benzoylaceton in reichlicher Menge, wenn man auf ein mit Äther Benzol etc. verd. Gemenge von Essigäther und Acetophenon metallisches Natrium in Form von feinem Draht oder in dünnen Scheiben einwirken läſst. (Pbl. **10**. 852. DRP. 49542. 20/3. 89. — IV. Zus.-Pat. zu 40747. 20/2. 87; **87**. 1423.)

**Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co.**, Elberfeld, *Darstellung Wolle direkt schwarz färbender Azofarbstoffe.* Ebenso wie nach dem Verfahren des Hauptpatents unter Verwendung der Disulfosäuren des $\beta$-Naphtylamins Wolle direkt schwarz färbende Azofarbstoffe gewonnen werden, lassen sich solche auch aus den Disulfosäuren des $\alpha$-Naphtylamins erhalten. Speziell wird die $\alpha$-Naphtylamindisulfosäure von DAHL (Patent Nr. 41957, vgl. Bd. 9. S. 87) verwendet. (Pbl. **11**. 3. DRP. 49808. 13/11. 88.)

**Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co.**, Elberfeld, *Darstellung neuer basischer Farbstoffe.* Das Verfahren zur Darst. dieser blauen basischen Farbstoffe besteht darin, dafs man die Azoverbindungen, welche aus Diazobenzol u. dessen Homologen, sowie Diazonaphtalin, Tetrazodiphenyl etc. durch Kuppelung mit Oxyalkylanilinen entstehen, mit $\alpha$-Naphtylamin oder alkylierten Naphtylaminen in Gegenwart von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln wie Dimethylanilin, $\alpha$- oder $\beta$-Naphtylamin oder Glycerin bei Temperaturen von 150—180° miteinander verschmilzt. Dieselben Farbstoffe, jedoch in geringerer Ausbeute, entstehen, wenn man die Reihenfolge der Operationen dahin abändert, dafs die genannten Diazoverbindungen zuerst mit Naphtylamin, bezw. alkylierten Naphtylaminen kombiniert und dann mit den in der Amidogruppe alkylierten Amidophenolen verschmolzen werden. (Pbl. **11**. 3. DRP. 49 844. 21/3. 89.)

**Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning**, Höchst a. M., *Darstellung von Flaveosin.* Der in die Klasse der Phtaleïne und der Akridine gehörige Farbstoff wird in der Weise erhalten, dafs man durch Erhitzen eines Gemenges von Phtalsäureanhydrid, Essigsäureanhydrid u. Acetyl-m-amidodiäthylanilin zunächst das Diacetyldiamidodiäthylanilinphtaleïn, $C_{32}H_{38}N_4O_4$, darstellt. Beim nachfolgenden Erwärmen mit Mineralsäuren wird diese Diacetylverb. verseift, wobei gleichzeitig das entstehende Diamidodiäthylanilinphtaleïn unter Ammoniakabspaltung in den Akridinphtaleïnfarbstoff, das Flaveosin, übergeht. (Pbl. **11**. DRP. 49 850. 11/5. 89.)

**Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning**, Höchst a. M., *Darstellung violetter Farbstoffe der Safraningruppe.* Wird eine mit Chlorzink versetzte wss. Lsg. von 1 Mol. salzsaurem p-Amidodiphenylamin und 2 Mol. salzsaurem o-Toluidin in der Kälte mit Natriumbichromat oder Braunsteinpaste versetzt u. dann längere Zeit auf ca. 90° erhitzt, so läfst sich aus dem Filtrat ein Farbstoff aussalzen, welcher leicht in W. l. ist und tannierte Baumwolle und Seide violett färbt. Ebenfalls violette Farbstoffe werden erhalten, wenn statt des p-Amidodiphenylamins dessen Sulfosäure oder das p-Amidophenyl-p-tolylamin, statt des Toluidins aber Anilin oder Xylidin angewandt werden. (Pbl. **11**. 4. DRP. 49 853. 23/9. 88.)

**O. N. Witt**, Westend-Charlottenburg. — *Darstellung von Metallbeizen färbenden Azofarbstoffen aus $\beta$-Naphtohydrochinonsulfosäure.* Durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf $\alpha$-$\beta$-Dioxynaphtalin-$\beta$-monosulfosäure in Gegenwart von Acetaten entstehen Farbstoffe, welche sich dadurch vor den bekannten Azofarbstoffen auszeichnen, dafs zu ihrer Befestigung auch auf der tierischen Faser mit Vorteil Metallbeizen verwendet werden können. Von Diazoverbb. kommen zur Anwendung diejenigen aus Sulfanilsäure, Naphtionsäure, verschiedenen $\beta$-Naphtylaminmonosulfosäuren und den Naphtylamindisulfosäuren der Patente 27 346 u. 41 957 (vgl. Bd. 5. S. 337 u. Bd. 9. S. 87). (Pbl. **11**. 4. DRP. 49 872. 30/5. 89.)

**S. H. Emmens**, New-York, *Darstellung einer als Sprengstoffkomponente zu benutzenden neuen Säure aus Pikrinsäure, sowie zur Darstellung von Sprengstoffen unter Benutzung derselben.* Rauchende Salpetersäure von etwa 1,52 spezifischem Gewicht wird bis zur Übersättigung mit käuflicher Pikrinsäure versetzt und gelinde erwärmt; rote Dämpfe entwickeln sich, und beim Abkühlen krystallisiert die neue Säure, *Emmenssäure* genannt, aus. Aus der Mutterlauge scheiden sich nach einiger Zeit wiederum Krystalle u. glänzende Flocken ab, welche beim Erhitzen mit Wasser unter Hinterlassung eines Rückstandes in Lösung gehen, aus welcher beim Abkühlen sich Krystalle abscheiden. Die Emmenssäure und diese aus der Mutterlauge gewonnenen Stoffe können behufs Verwendung zu Sprengmitteln mit Nitraten von Alkalien oder alkalischen Erden oder mit Chloraten gemischt, bezw. verschmolzen werden. Der Zusatz von flammenfärbenden Substanzen, wie Strontiumnitrat, macht die Mischungen, welche an sich rauchlos verbrennen, für Buntfeuerzwecke geeignet. In pulverisierter Form sind sie im Stande, Nitroglycerin aufzunehmen u. auf solche Weise Sprengstoffe von äufserst rascher Wirkung zu liefern. (Pbl. **11**. 17. DRP. 49 904. 11/1. 88.)

**J. Moseley**, Manchester. — *Kautschukstoff als Ersatz für Leder.* Zur Herstellung dieses mit Kautschuk getränkten Gewebestoffes werden Lagen von Geweben und parallele Fäden durch Zusammenkleben mittels Kautschuk- oder Harzlösung mit einander verbunden, indem man die Fäden oder das Garn als Kette auf einen Web-

stuhl und die Gewebe unter und über dieser Kette aufspannt und beide, Kette und Gewebe, unter Zuführung einer Kautschuklösung durch ein Walzenpaar und weiter zur Erhöhung der Festigkeit und Glättung der Oberfläche durch Kalanderwalzen gehen läfst. Dieser Kautschukstoff ist zur Verwendung für Pferdegeschirre, Treibriemen, Tornister, Patronentaschen, Säbelscheiden, Helme u. dergl. in Aussicht genommen. (Pbl. **10**. 896. DRP. 49 653. 3/4. 89.)

## Notizen.

**J. Jettmar**, *Wie wirkt die Stickstoffdüngung auf die Entwickelung der Zuckerrübe?* (DZI. **14**. 1043—46.)

**Putensen**, *Anbauversuche mit verschiedenen Rotkleesaaten und Kleegrasmengen in den Jahren 1886 und 1887.* (Bied. **18**. 556—60.)

**Prillieux**, *Über eine Wurmkrankheit des Hafers.* (Bied. **18**. 605.)

**P. Sorauer**, *der Mehltau der Äpfelbäume.* (Bied. **18**. 547—48.)

**V. Strebel**, *Hopfenkulturversuche auf dem Versuchsfelde der kgl. württembergischen landwirtschaftlichen Akademie in Hohenheim.* (Bied. **18**. 543—46.)

**C. Violette** und **F. Desprez**, *Über frühzeitige und späte Rassen von Zuckerrüben.* (Bied. **18**. 541—43.)

**C. Plumb**, *Über das Wachstum des Mais.* (Bied. **18**. 537—39.)

**Salfeld**, *Düngungsversuche in der Provinz Hannover.* (Bied. **18**. 514—17.)

**Maercker**, *Versuche über den Anbauwert verschiedener Getreidespielarten, ausgeführt im Jahre 1888 auf Rittergut Emersleben.* (Magdeburgische Ztg. 1889. 47 Folios.; Bied. **18**. 837.)

**F. v. Thümen**, *Untersuchungen über das Einbeizen von Mais- und Hülsenfruchtsaatgut, zwecks Abhaltung unterirdischer tierischer Schädlinge.* (Bied. **18**. 539—41.)

**A. Gretel**, *Ein Versuch zur Konservierung von Grünfutter mittels Schwefelkohlenstoff.* (Bied. **18**. 502. Juli 89.)

**W. Knieriem**, *Über den Nutzungswert verschiedener käuflicher Kraftfuttermittel.* (Bied. **18**. 815.)

**A. Emerling**, *Weitere Beobachtungen bei der Qualitätsprüfung der Futtermittel.* (Landw. Wochenbl. f. Schlesw.-Holstein. 1889. Nr. 25—26. Kiel; Bied. **18**. 820.)

**N. J. Fjord**, *Fütterungsversuche mit Milchkühen.* (Bied. **18**. 517—25.)

**C. A. Goessmann**, *Fütterungsversuche mit Milchkühen.* (Bied. **18**. 526—31.)

**P. A. Weir**, *Kurzer Bericht über die Opiumindustrie im nördlichen Westindien.* (JSI. **8**. 446—48; Glasgow und Scottisch Section [4/6.* 89].)

**V. Goldschmidt**, *Graphische Bestimmung des Winkels zweier Zonenebenen in gnomonischer Projektion.* Mit einem Holzschnitte. (ZKr. **17**. 97. 3—9. Heidelberg.)

**H. G. Adam**, *Die Quellen und Gewinnung von Schellack.* (BIGw. 1889. 633—36.)

**Friedr. Bode**, *Bedarf an Blei zum Bau von Bleikammergesteinen.* (ZAng. 1889. 357; Dresden-Striefsen.)

*Über kalifornische* **Aufbereitungsapparate**. (BHZ. **48**. 253—54.)

**Mac Sweeney**, *Regenerativpuddelofen für natürliches Gas.* (BHZ. **48**. 254.)

**R. Müller**, *Über Zinkentsilberungskessel und das Raffinieren des zinkischen Armbleies.* (BHZ. **48**. 217.)

**S. B. Christy**, *Die Verluste beim Abrösten von Golderzen und die Flüchtigkeit des Goldes.* (BHZ. **48**. 222.)

**Verhandlungen** *des Vereins deutscher Zementfabrikanten.* (ZAng. 1889. 366—74.)

Schlufs der Redaktion: den 18. Februar 1890.

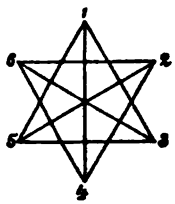
# Chemisches Central-Blatt.

1890 Band I. No. 11. 12. März.


## Übersichten.

## Organische Chemie.

**Über die Konstitution des Benzols**, von V. WACHTER. (Forts.). 2. *Ladenburg's Prismenformel.* In diesem Schema ist jedes Kohlenstoffatom einfach verbunden mit drei Kohlenstoffatomen, von denen zwei wieder unter einander verknüpft sind, während das dritte mit diesen beiden nicht in direkter Bindung steht. Hinsichtlich der Numerierung der Kohlenstoffatome wird auf oben gegebene Schemata verwiesen, wobei als Bindungsschema das Prismenschema gegeben wurde, weil dieses die Art der Bindungen am einfachsten zum Ausdruck bringt. Sehr oft findet auch die Sternformel als Bindungsschema Verwendung, welche folgendermaßen dargestellt wird:




Da die Lage $C_1$ zu $C_4$ nur einmal vorhanden ist, so ist das Diderivat, in welchem die Substituenten die an $C_1$ und $C_4$ stehenden Wasserstoffatome ersetzen, das p-Derivat. $C_1$, $C_3$ und $C_5$ stehen in m-Stellung zu einander, während $C_2$ und $C_6$ dem $C_1$ gegenüber sich in o-Stellung befinden. Dieses Schema entspricht der Gleichwertigkeit der Wasserstoffatome und dem Gesetz, daß es drei, aber nicht mehr, Reihen isomerer Diderivate giebt; es läßt aber die Beziehungen des Benzols zum Naphtalin nur schwierig erklären und ist nicht ungezwungen mit dem Vorhandensein der Additionsprodukte vereinbar. Zur Anerkennung dieser Formel ist zunächst die Frage zu beleuchten, ob überhaupt eine p-Bindung im Benzol zulässig ist oder nicht, bezüglich welcher von SWORN (PMg. [5.] **28.** 407) folgende Beweise für dieselbe angeführt werden: Nach neuerer Behauptung besteht *Anthracen* aus zwei Benzolringen, vereinigt durch einen paraffinoiden Rückstand $(CH—CH)^{IV}$, da ANSCHÜTZ und ELTZBACHER (B. **16.** 623) nachgewiesen hatten, daß die mittleren Kohlenstoffatome direkt miteinander verbunden sind; dieser mittlere Kern scheint aber dennoch ein wahrer aromatischer zu sein. Nach RAMSAY (JCh. **48.** 64) besitzt nämlich Anthracen gerade so, wie Benzol, Naphtalin und Phenanthren, ein außergewöhnlich geringes Molekularvolum; ferner besitzt Anthracen nach HARTLEY die Absorptionsfähigkeit für ultraviolette Strahlen in erhöhtem Maße, wie sie beim Naphtalin und Phenanthren gefunden wurde. — Durch Oxydation werden die zentralen Methenylgruppen in Carbonylgruppen übergeführt (Chinonbildung) und durch Reduktion die ersteren wieder erhalten, — Rkk., welche nur aromatischen und nicht fettartigen Körpern zukommen. Die Bildung von Anthracen aus Bzl. und Acetylentetrabromid beweist nicht, daß der paraffinartige Rückstand $(C_2H_2)^{IV}$ als solcher in dem Anthracen besteht; ebensowenig, als BERTHELOT's Synthese des Benzols aus Acetylen zeigt, daß in demselben drei solche Rückstände vorhanden sind. Dagegen ist zu bemerken, daß ein direkter Beweis der aromatischen Natur des mittleren Ringes im Anthracen fehlt, daß die Sulfogruppe an einen äußeren Kern tritt, und daß bei der Oxydation des Anthracens kein Naphtalinderivat entsteht.

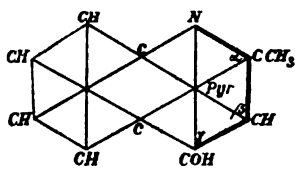
Wie sich aus der Oxydation des Acridins, eines dem Anthracen analogen Körpers, zu einem Chinolinderivat ergiebt, ist der zentrale Ring desselben ein Pyridinring,

welch' letzterer, wie bewiesen, eine einfache Bindung besitzt; giebt man nun zu, daſs wegen der analogen Natur beider Körper der Zentralring des Anthracens ein Benzolkern ist, so kann man weiter auf eine einfache Bindung in dem letzteren und daher auch auf drei einfache solcher Bindungen im Benzol selbst schlieſsen. — Als ein weiteres Beweisglied des Vorhandenseins von p- und einfachen Bindungen erscheint das von BAMBERGER und PHILIP studierte *Pyren*, welches aus vier Benzolkernen besteht und nicht als eine Verb. von vier KEKULÉ'schen Ringen, wohl aber leicht mittels des THOMSEN'schen Symbols (s. u.) dargestellt werden kann (SWORN).

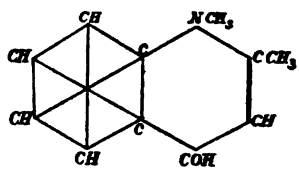
Wie sich aus der Synthese des Dimethylchinons aus Diacetyl (PECHMANN, **88.** 783) ergiebt, ist das Benzochinon eine p-Verb., und hätte man nach KEKULÉ's Theorie eine o-Verb. erwarten sollen (SWORN). Seine Bildung und Reduktion zu Hydrochinon wird nun am besten durch Auflösen und Wiederherstellen von p-Bindungen erklärt, wobei SWORN annimmt, daſs, sobald sich eine p-Bindung löst, der Kern sich in einen hexagonalen Ring öffnet, indem die übrigen p-Bindungen unter Bildung von wahren olefinoiden Bindungen abgesondert werden.

Eine Stütze für diese Auffassung bietet A. v. BAEYER's Arbeit (**88.** 713. 740. 779. 833), aus deren Resultaten die merkwürdige Thatsache, daſs die beiden Zwischenprodukte gegen Oxydationsmittel unbeständiger als die anderen sind, für olefinoide Bindungen in jenen spricht. Die Hexahydrosäure ist beständig, die Tetrahydrosäure unbeständig, die $\Delta^{1,5}$ Dihydrosäure unbeständig, die Terephtalsäure beständig. Gegen Brom und Bromwasserstoff verhalten sich die fraglichen Zwischenprodukte, im Vergleich mit der Terephtalsäure selbst, wie ungesättigte Körper, so daſs man in denselben wohl doppelte Bindungen und nicht p-Bindungen annehmen kann; nicht berechtigt ist dagegen die Annahme, daſs schlieſslich nicht p-Bindungen gebildet werden, welche nach SWORN dann in der Dreizahl unter Zusammenziehung der Atome näher nach dem Mittelpunkt zu, gleichmäſsig entstehen.

HANTZSCH (B. **17.** 1512) zeigte in seiner Untersuchung der Kondensation des Acetessigäthers mit Aldehydammoniak, daſs in den so erhaltenen Pyridinderivaten das $\gamma$-Kohlenstoffatom identisch ist mit dem, welches direkt an das Stickstoffatom des Aldehydammoniaks gelagert ist. — KNORR und ANTRICK (B. **17.** 2870) erhielten aus Anilin und Acetessigäther das $\gamma$-Oxychinaldin (ein Chinolinderivat), welches ein Laktim ist und durch direkte Alkylierung in die Laktamverb. des Methyl-$\gamma$-oxychinaldins übergeführt wird, — eine Rk., welche nach SWORN folgendermaſsen gedeutet wird:




Laktim.



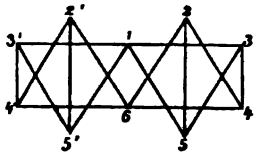

Laktam.

Der Übergang von der Laktim- in die Laktamform kann genügend nur durch die Annahme erklärt werden, daſs im $\gamma$-Oxychinaldin das Stickstoffatom direkt mit dem p- oder $\gamma$-Kohlenstoff verbunden ist. Diese Untersuchungen, sowie auch die von NIETZKI (B. **18.** 504. **20.** 322, über sekundäre und tertiäre Chinone), MELDOLA und STREATFIELD (PMg. 1887. 23. 513; JCh. **54.** 115 und 448), RUHEMANN (JCh. **54.** 403) GRÄBE und CARO (B. **13.** 99. über Acridin) liefern also Beweise für die p-Bindung teils im Benzol-, teils im Pyridinkern.

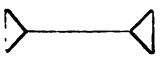
Diese hinsichtlich der p-Bindung im Benzol angeführten Beweise, resp. Gegen-

beweise gelten auch mit Ausnahme der zentrischen und der Formel mit freien Valenzen für die noch zu besprechenden übrigen Benzolformeln, und würden diesen Erörterungen nun diejenigen Gründe, bezw. Gegengründe folgen, welche die LADENBURG'sche Prismenformel speziell betreffen.

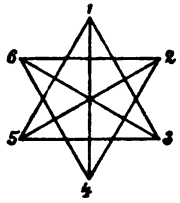
Zunächst tritt für die Prismenformel E. WROBLEWSKY ein, welcher erwähnt, daſs die Identität der 1,2 und 1,6 Stellungen und der 1,3 und 1,5 Stellungen unerklärt bleibt, wenn man doppelte Bindungen zuläſst, während sie bei LADENBURG's Formel mit lauter einfachen Bindungen selbstverständlich wird (s. o.). Hinsichtlich des Vorwurfs, daſs sich mittels der Prismenformel die konjugierten aromatischen Verbb. nicht erklären lieſsen, bemerkt SWORN (a. a. O. 445), daſs eine Erklärung, wenn auch schwierig, möglich sei, und giebt unter der Annahme, daſs im Naphtalin zwei aromatische Kerne vorhanden sind, für diesen Körper folgende Formel:




Der von KEKULÉ hinsichtlich der Additionsprodukte den anderen Formeln gemachte Vorwurf (B. 2. 364) trifft nach A. CLAUS (B. 15. 1405) die Prismenformel, bei welcher bei Bildung der Hexaadditionsprodukte nicht drei gleichartige Bindungen gelöst werden, da sonst ein Zerfall des Moleküls in zwei Teile von je drei Kohlenstoffatomen eintreten müſste; würden aber hierbei drei der sechs ersten Bindungen gelöst, so blieben die sechs Kohlenstoffatome nicht mehr zu einer Kette geschlossen, was die Eigenschaften der Additionsprodukte aber entschieden fordern. Ferner sind bei der Prismenformel die o-Stellungen nicht direkt miteinander verbunden, während dieses bei m- und p-Stellungen wohl der Fall ist, und muſsten daher letztere ähnlicher miteinander sein, was verschiedenen Thatsachen widerspricht. So läſst sich auch die Entstehung des Pyridins aus einem o-Derivat, aus Carbostyril (Chinolin, Pyridindicarbonsäure) gar nicht oder nur sehr gezwungen erklären, wenn man für das Benzol die Prismenformel annimmt, da, wie eben erwähnt, bei letzterer die o-Stellung nicht benachbarten Kohlenstoffatomen entspricht (B. 15. 2348, W. ROSER). Nach A. v. BAEYER wird durch das Gesetz, daſs o-, m- und p-Substitutionsprodukte des Benzols bei der Reduktion Derivate liefern, welche die Substituenten an den Kohlenstoffatomen 1,2; 1,3 und 1,4 des Hexamethylens enthalten, die Prismenformel beseitigt. Das Prisma besteht aus zwei Dreiecken, welche durch die drei den p-Bindungen entsprechenden Kanten (Para-Kanten) zusammengehalten werden. Will man nun aus dem Prisma ein Hexamethylen herstellen, so muſs man eine p-Kante und zwei Dreieckkanten sprengen. Versucht man, zwei p-Kanten zu öffnen, so erhält man ein Ditrimethylen:

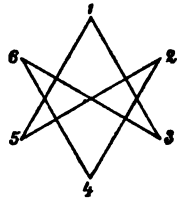


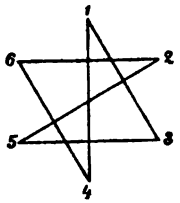
aus dem durch weitere Reduktion das Hexamethylen nicht gebildet werden kann. Ferner ist die Prismenformel nicht haltbar, weil bei der Reduktion des Dioxyterephtalsäureäthers zu Succinylobernsteinsäureäther zwei p-Stellungen, nämlich diejenige der Hydroxyle und die der Carbäthoxyle erhalten bleiben; es müſsten also zwei p-Kanten des Prisma gesprengt werden, was nicht möglich ist. Letzterer Beweis gegen die Prismenformel wird von A. K. MILLER und LADENBURG (JCh. 54. 209) als eine unrichtige Deduktion bezeichnet, und wäre es in der That ein schwerer Einwurf gegen LADENBURG's Formel, wenn gezeigt werden könnte, daſs bei Hydrogenisierung die p-Bindung nach und nach gespalten würden, indem man so zwei Trimethylenringe erwarten dürfte, welche aber nicht entstehen. Bei Auflösung von einer p- und zwei m-Bindungen können sich die Atome zu einem Sechseckring öffnen, wobei nach dem Symbol LADENBURG's folgende Diagramme entstehen: Das Schema:

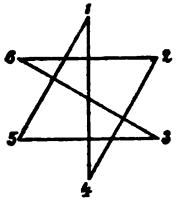


giebt

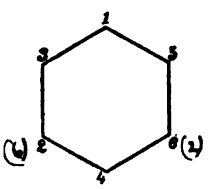
I. II. III.

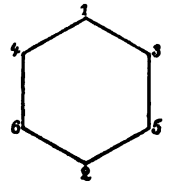


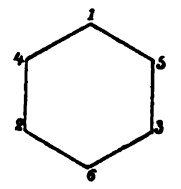




und öffnet sich zu: ↓ ↓ ↓







Hieraus geht hervor, dafs bei dieser Formel ein Kohlenstoffatom in keinem Falle nach dem Öffnen mit dem Kohlenstoffatom verbunden ist, mit welchem es vorher in o-Stellung gewesen war. Ebenso kann nach LADENBURG's Formel das Coniin kein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzen, was doch der Fall ist, indem Coniin sicher das Hexahydroderivat des o-Propylpyridins ist (HOFMANN, LADENBURG, SKRAUP, COBENZL.) Schliefslich spricht noch gegen die fragliche Formel das Fluoren, welches eine Konstitution mit einer geschlossenen Kette von sieben Kohlenstoffatomen haben müfste, was gegen die allgemeine Annahme ist, dafs geschlossene Ketten mit mehr als sechs Atomen nicht existieren. Nach allen diesen Thatsachen spricht LADENBURG (**87**. 223) dem Benzol zwei Formen zu, und zwar eine labile (Sechseckformel) und eine stabile (Prismenformel), wobei angenommen wird, dafs die erstere, welche mit der gröfsten Energie und Spannung beladen ist, durch exothermische Rkk. in die Prismenform verwandelt wird. (Forts. folgt.)

## Allgemeine und physikalische Chemie.

**E. Doumer**, *Brechungsvermögen der Doppelsalze in Lösung* (vergl. **90**. I. 370). Die erste Reihe der folgenden Tabelle giebt die Formeln der untersuchten Salze, die zweite deren Molekulargewichte, die dritte die Brechungsvermögen bezogen auf W., welche Vf. mit $\mu$ bezeichnet, die vierte die molekularen Brechungsvermögen $\mu P_m$, die fünfte die Anzahl (n) der Valenzen, welche das Metall des Salzes hat, die letzte enthält die Produkte $21{,}5 \times n$, worin 21,5 das theoretische Brechungsvermögen der einfachen Salze ist, in welchen die Valenz des Metalles der Einheit gleich ist:

| | $P_m$ | $\mu$ | $\mu P_m$ | n | 21,5 × n |
|---|---|---|---|---|---|
| $(SO_4)_2Li_2K_4$ | 458 | 0,275 | 126,3 | 6 | 129 |
| $(SO_4)_2Ni(NH_4)_2$ | 286,6 | 0,291 | 83,4 | 4 | 86 |
| $(SO_4)_2Fe(NH_4)_2$ | 284 | 0,278 | 79 | 4 | 86 |
| $(SO_4)_2CuK_2$ | 333 | 0,252 | 84 | 4 | 86 |
| $(SO_4)_2Cu(NH_4)_2$ | 291 | 0,271 | 79 | 4 | 86 |
| $(SO_4)_4K_2Cr_2$ | 566 | 0,320 | 181 | 8 | 172 |
| $(SO_4)_4K_2Fe_2$ | 574 | 0,280 | 161 | „ | „ |
| $(SO_4)_4K_2Al_2$ | 516 | 0,305 | 156 | „ | „ |
| $(SO_4)_4(NH_4)_2Al_2$ | 498 | 0,316 | 157 | „ | „ |
| $Cl_4AuNa$ | 361 | 0,221 | 80 | 4 | 86 |
| $Cl_6PtNa_2$ | 453 | 0,267 | 121 | 6 | 129 |
| $Cy_6FeK_4$ | 368 | 0,340 | 125,3 | „ | „ |
| $(C_2O_4)_4Fe_2K_2$ | 542 | 0,315 | 170,7 | 8 | 172 |
| $(C_4H_4O_6)_2SrK_2$ | 461,5 | 0,179 | 83 | 4 | 86 |
| $CO_3KNa$ | 122 | 0,324 | 39,6 | 2 | 43 |
| $PO_4HNa(NH_4)$ | 137 | 0,303 | 45 | „ | „ |
| $C_4H_4O_6KNa$ | 210 | 0,198 | 41,6 | „ | „ |

Vergleicht man die molekularen Brechungsvermögen der Doppelsalze mit denen der einfachen Salze, so sieht man; dafs das molekulare Brechungsvermögen eines Doppelsalzes gleich der Summe der molekularen Brechungsvermögen der an der Zus. beteiligten einfachen Salze ist. Das molekulare Brechungsvermögen von $AuNaCl_4$ ist nahe gleich der Summe des molekularen Brechungsvermögens von Goldchlorid (57,6) und von Chlornatrium (23). Der Vergleich von Kolumne 4 und 6 zeigt wiederum wie in der früheren Mitteilung des Vf's., dafs das molekulare Brechungsvermögen proportional den Metallvalenzen des Salzes ist. (Cr. **110**. 139—41. [20/1.*].) SACHSSE.

**Lecoq de Boisbaudran**, *Über neue Fluoreszenzerscheinungen* (vgl. **90**. I. 305.) Zirkon mit 2% $Z\beta_2O_3$ giebt eine gelbe Fluoreszenz. Vf. hat aufserdem die Fluoreszenzerscheinungen untersucht, welche stark kalcinierte Gemenge der Oxyde von Sm, $Z\alpha$ und $Z\beta$ mit Zinnsäure oder Tantalsäure geben. Zinn und etwas Samarin wurden mit Salpetersäure behandelt, man setzte $H_2SO_4$ zu und erhitzte bis zur Silberschmelzhitze. Die Substanz giebt schwach orangefarbene Fluoreszenz. Dieselbe Substanz, stärker erhitzt, giebt zuerst mehr gelbliche Fluoreszenz, die sich bei Verlängerung des Stromes rasch abschwächt. Vf. giebt die Wellenlängen des Fluoreszenzlichtes und schildert dann dieselben Erscheinungen, die man unter gleichen Umständen mit Tantalsäure und Samarin erhält. Zinnsäure, mit etwas $Z\alpha_2O_3$ geglüht, giebt keine wahrnehmbare Fluoreszenz. Tantalsäure mit demselben Oxyd giebt gelbliche Fluoreszenz, deren Wellenlängen gemessen werden konnten. Zinnsäure mit $Z\beta_2O_3$ keine Fluoreszenz, Tantalsäure mit demselben Oxyd gelbgrüne Fluoreszenz. (Cr. **110**. 67 bis 71. [13/1.*].) SACHSSE.

**P. J. Karamsin**, *Ein auf die Wertigkeit gegründetes System der Metalle.* Die wichtigsten von den Metalloiden gebildeten Verbb. lassen sich auf folgende drei Typen zurückführen. 1. Verbb. mit H (und Halogenen). 2. Verbb. mit O (und dessen Analoga). 3. Verbb. mit den Elementen des W. Systematisiert man diese Verbb., so erhält man eine Tabelle, deren Bedeutung darin liegt, dafs sie erstens die Zus. dieser Verbb. und solche Eigenschaften der Metalloide, wie deren Atomgewicht und Wertigkeit veranschaulicht und zweitens, dafs sie zahlreiche, ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften nach ähnliche Verbb. in dieselben Reihen bringt. (8. Kongr. russ. Naturf. und Ärzte in Petersburg; ChZ. **14**. 113. 25/1.) SACHSSE.

**H. M. Vernon**, *Über die Entstehung der Elemente.* Vf. denkt sich, dafs im Beginn nur die Uratome existierten, die sich bei weiterer Abkühlung miteinander vereinigten. Die gegen hohe Temperatur beständigsten Elemente wurden zuerst

gebildet, und die anderen entstanden bei niedrigerer Temperatur durch Anlagerung der Uratome an die fertig gebildeten Elemente. Der Beweis für diese Hypothese liefse sich liefern, wenn es gelänge, durch hohe Temperaturen die letztgebildeten Elemente in die erstgebildeten oder in die Uratome aufzulösen. Solche hohe Temperaturen sind zur Zeit auf der Erde nicht zu erreichen; aber die Untersuchung der Spektren der Sonne und der übrigen Sterne kann die Hypothese wahrscheinlicher machen. Es sind bisher folgende Elemente in der Sonne nachgewiesen: (geordnet nach dem periodischen System).

| Gruppe | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | | 8 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | H | | | | | | | | | |
| 2 | Si | Be | | | | | | | | |
| 3 | Na | Mg | Al | | | | | | | |
| 4 | K | Ca | — | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni |
| 5 | Cu | Zn | | — | | | | | | |
| 6 | Rb | Sr | Y | | | Mo | — | Ru | | Pd |
| 7 | Ag | Cd | In | Sn | | | — | | | |
| 8 | Cs | Ba | Ce | La | — | | | | | |
| 9 | — | — | Er | — | | | — | Ir | | Pt |
| 10 | | | | Pb | Bi | — | — | | | |
| 11 | — | — | — | | — | U | — | | | |

Unter der Annahme, dafs die in der Sonne fehlenden Elemente durch die hohe Temperatur zersetzt sind, ergiebt sich aus dieser Zusammenstellung, dafs die Beständigkeit der Elemente mit zunehmendem Grade der elektronegativen Beschaffenheit abnimmt. Eine ähnliche Unbeständigkeit zeigen die elektronegativen Elemente aber auch gegen vergleichsweise mäfsige Temperaturen, insofern ihr Molekül sich bei Erhitzung spaltet. Dies wird für Schwefel, Arsen, Phosphor, Jod, Brom durch das Verhalten der Dämpfe bei hoher Temperatur erwiesen, für Kohlenstoff, Bor, Silicium dadurch, dafs ihre spezifische Wärme mit der Temperatur steigt, also ihr Molekül sich spaltet. Es ist deshalb wahrscheinlich, dafs bei weiterer Steigerung der Temperatur die Spaltung noch eine weitergehende sein würde. Das Molekül der metallischen Elemente erweist sich aber insofern beständig, als es auch bei niedrigen Temperaturen immer nur aus einem Atom besteht und sich natürlich nicht weiter spaltet. Es ist also erklärlich, dafs es auch in der Sonnenatmosphäre beständig bleibt. Bei Temperaturen, die noch höher liegen als die der Sonne, würde auch ein Teil der in dieser befindlichen Elemente nicht mehr existieren können u. sich weiter spalten, und damit hängt es vielleicht zusammen, dafs das Spektrum der weifsesten, also mutmafslich heifsesten Sterne nur wenige Linien enthält, dafs also in diesen Sternen nur sehr wenige verschiedene Arten der Materie bestehen. Zu gröfserer Gewifsheit über diese Punkte können wir durch genauere Unterss. über die Temperatur der verschiedenen Stellen der Photosphäre und der Chromosphäre der Sonne u. über die Zus. der Dämpfe an diesen Stellen gelangen. (ChN. **61**. 51—52.) Bodl.

**A. P. Sabanejew**, *Bestimmung der Molekulargewichte der Kolloide.* Kolloidale Lsgg. sind wirkliche Lsgg., welche die Gefrierpunkte der Lösungsmittel erniedrigen. Die Ansicht, dafs die Eigenschaften der kolloidalen Lsgg. nicht den Molekülen der Körper zukommen, sondern von der Natur der Lösungsmittel bedingt werden, findet

durch keine bekannte Thatsache eine Bestätigung. Alle Kolloide können in zwei Gruppen eingeteilt werden. Zur ersten Gruppe gehören die einfachsten Kolloide, welche bei vollständigem Gefrieren ihrer Lagg. sich nicht in unl. Zustande abscheiden, und deren Molekulargewicht kleiner als 20 000 oder 30 000 ist. Die zweite Gruppe bilden die typischen Kolloide, die sich bei vollständigem Gefrieren ihrer Lagg. im unl. Zustande ausscheiden und ein 30 000 übersteigendes Molekulargewicht besitzen. Das Eieralbumin gehört zur ersten Gruppe. (8. Kongreſs russ. Naturf. u. Ärzte in Petersburg; ChZ. **14**. 113. 25/1.) SACHSSE.

**M. J. Rybalkin**, *Chemisches Gleichgewicht zwischen Chlorwasserstoff u. Wasserstoff in ihrem Verhalten zu Metallen.* (Vgl. **89**. I. 835.) (8. Kongreſs russ. Naturf. u. Ärzte in Petersb. [2—14. Jan.*]; ChZ. **14**. 125. 29/1; C. **90**. I. 308.) SACHSSE.

**M. J. Goldstein**, *Kapillare Eigenschaften von Lösungen.* Vf. macht genaue Angaben über die Höhen, bis zu welchen Lagg. von Chloriden der Metalle: Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Cd, Co und Ni in Kapillarröhren von bestimmtem Durchmesser steigen. Im allgemeinen bestätigen diese Beobachtungen die vom Vf. bereits früher gezogenen Schlüsse über den Einfluſs des Molekulargewichts auf die Steighöhen von Salzlagg. in Kapillarröhren. Der Einfluſs des Atomgewichts der Metalle ist gröſser als der des Halogens. Die Steighöhen von Lagg. verschiedener Salze, die miteinander in Rk. treten, erweisen sich als arithmetisches Mittel aus den Steighöhen der Lagg. der einzelnen Salze. (8. Kongreſs russ. Naturf. u. Ärzte in Petersb. [2—14. Jan.*]; ChZ. **14**. 126. 29/1.) SACHSSE.

**A. Étard**, *Substitution von Salzen in gemischten Lösungen.* Vf. hat früher die Löslichkeitslinien eines Gemenges von KCl u. NaCl bestimmt. Er hält es nunmehr für erforderlich, den umgekehrten Fall zu untersuchen, was geschieht, wenn in der Lag. desselben Metalls die Metalloide variieren. Die Löslichkeit von KJ läſst sich durch ein System von geraden Linien darstellen. Der Grenzpunkt der Löslichkeit liegt, wie bei anderen Salzen, bei dem F. des KJ, nämlich bei 639°. Die Löslichkeitslinien eines Gemenges von KJ + KBr koinzidieren mit den Löslichkeitslinien für KJ. Die Grenze der Löslichkeit für die Summe KJ + KBr liegt also ebenfalls bei 639°. Macht man eine Analyse des gelösten Gemenges, so findet man, daſs KBr dem Löslichkeitsgesetze des Jodids und nicht seinem eigenen folgt. Der Prozeſs verläuft, als ob Substitution des Broms durch Jod stattfände. Auch für die Paare KJ + KCl u. KBr + KCl ergaben sich einfache Beziehungen der Löslichkeit. (Cr. **110**. 186—88. [27/1.*].) SACHSSE.

**Josiah Parsons Cooke**, *Über eine neue Methode zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Gasen.* In seinen früheren Arbeiten (**88**. 959. 961 u. 1150) über das Atomgewicht des Wasserstoffs hatte Vf. die Methode von REGNAULT zur Bestimmung von D. des Wasserstoffs angewandt. Ein Glasballon wurde, einmal leer und einmal mit Wasserstoff gefüllt, gewogen, und aus dem bekannten Volum desselben wurde D. des Gases berechnet; später hat Vf. an den erhaltenen Werten die vom Lord RAYLEIGH vorgeschlagene Korrektion für die Volumenverminderung des leer gepumpten Ballons durch den äuſseren Luftdruck angebracht. Diese Korrektion läſst sich leicht berechnen (vgl. CRAFTS, **88**. 994); trotzdem erschien es wünschenswert, eine neue Methode zu finden, durch welche diese Korrektion vermieden werden kann. Man kann das Gewicht des leeren Ballons dadurch bestimmen, daſs man ihn mit Kohlensäure gefüllt wägt, die Kohlensäure durch geeignete Substanzen absorbieren läſst und die Gewichtszunahme der Absorptionsgefäſse von dem Gewicht des Ballons + $CO_2$ abzieht.

Um den Wert der neuen Methode zu prüfen, muſsten mit denselben Gefäſsen auch Bestimmungen nach der alten REGNAULT'schen Methode ausgeführt werden. Für dieselben wurden alle Fehlerquellen auf das eingehendste erforscht und vollständig eliminiert. Die Einzelheiten hier aufzuführen, ist nicht möglich, weshalb auf

das Original verwiesen sei. Namentlich wurde grofses Gewicht auf genaue Bestimmungen der Temperatur und des Druckes gelegt, von denen die ersteren bis auf $^1/_{100}{}^0$, die letzteren bis auf $^1/_{10}$ mm genau sind. Eliminiert wurde auch der Wägungsfehler, der dadurch hätte entstehen können, dafs beim Abstäuben der Glasgefäfse bei trockener Luft die Oberfläche der Glasgefäfse eine elektrische Ladung erhielten. Vor der Evakuierung wurden die Glasgefäfse mit reinem Wasserstoff vollständig gefüllt. Bei dem geringen Gewicht des Gases brauchte bei unvollständiger Evakuierung keine genaue Bestimmung der Temperatur des Ballons vorgenommen werden, da ein Unterschied von 4° bei 1,4 mm Druck das Gewicht nur um 0,01 mg änderte. Auch waren Irrtümer in dem Volum des leeren Ballons und in dem Druck von geringerer Bedeutung. Als Gegengewicht diente bei allen Wägungen ein genau gleich grofser und fast gleich schwerer Ballon, so dafs für die genauen Gewichtsbestimmungen nie mehr als 12 g genau verglichener Messing- und Platingewichte verwendet zu werden brauchten. Das Mehrgewicht des ausgepumpten Ballons gegenüber der Tara wurde in drei Bestimmungen zu 2,5573, 2,5572 und 2,5574 g, also im Durchschnitt zu 2,55730 g ermittelt.

Für die Prüfung nach der $CO_2$-Methode wurde reine trockene $CO_2$ direkt aus dem Entwickelungsgefäfse so lange durch den Ballon geleitet, bis sie aus einem zweiten gröfseren dahinter befindlichen Gasreservoir von fremden Beimengungen ganz

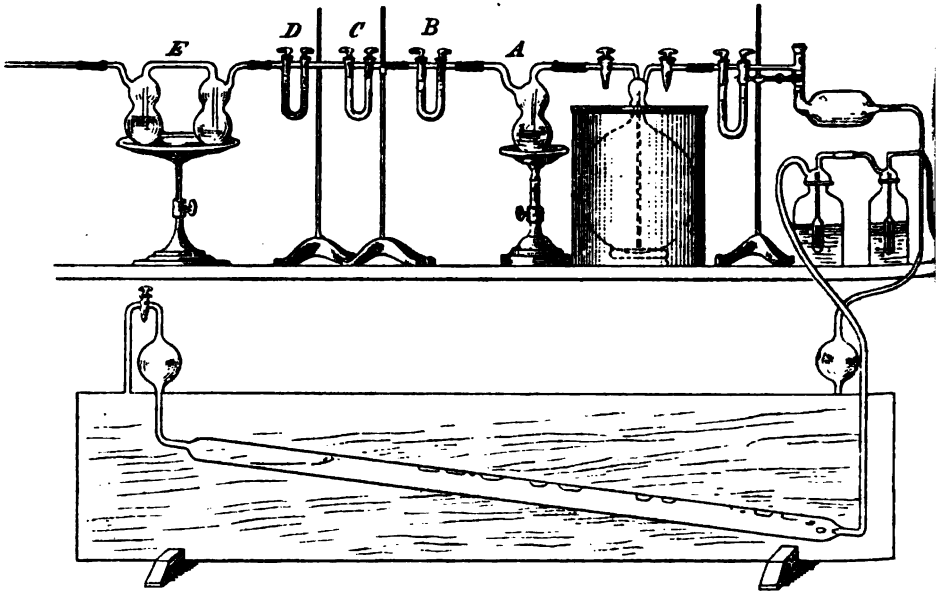



Fig. 48.

frei wieder austrat. Es erforderte nach dem Schliefsen des Zuleitungshahns noch eines 20—30 Minuten langen Wartens, bis die Temperatur im Innern des Ballons sich mit der in der Umgebung ganz ausgeglichen hatte und der Ableitungshahn geschlossen werden konnte. Nach der Wägung wurde die $CO_2$ durch reine trockene Luft aus dem Ballon in die Absorptionsgefäfse übergeführt. Die Anordnung für die Durchleitung der Luft ist die in Figur 48 gezeichnete. Der Ballon befindet sich in einem Metallgefäfs; rechts davon und unter ihm sind die Apparate für die Reinigung der atmosphärischen, aus dem Freien kommenden Luft, links die zur Absorption der $CO_2$ dienenden Gefäfse. Mittels des Schlauches steht das Ganze mit einer Bunsen'-

schen Luftpumpe in Verbindung. Die eintretende Luft ging erst durch eine Waschflasche mit Kalilauge von D. 1,44, die erneuert wurde, sowie die zweite mit Barytw. gefüllte Flasche Trübung zeigte, darauf durch zwei je $5^1/_2$ Fuſs lange, mit $H_2SO_4$ gefüllte Röhren, von denen eine in der Zeichnung sich unter dem Ballon befindet, und endlich durch zwei mit $P_2O_5$ gefüllte Röhren. Die $H_2SO_4$ war vor der Verwendung mit etwas Ammonsulfat ausgekocht worden, um sie vollständig von nitrosen Dämpfen zu befreien. Zur Absorption der Hauptmenge der $CO_2$ diente das mit 75 ccm Kalilauge von D. 1,443 gefüllte Gefäſs *A*; es folgte das mit 40 g Natronkalk beschickte U-Rohr *B*, dann das mit $P_2O_5$ gefüllte U-Rohr *C* und das nicht gewogene U-Rohr *D*, welches Glasperlen mit etwas $H_2SO_4$ enthielt. Dahinter befand sich, um das etwaige Entweichen von $CO_2$ anzuzeigen, die mit Barytw. gefüllte Waschflasche *E*. Die Wägungen vor und nach der Absorption wurden bei geöffneten Hähnen vorgenommen, und die geringen Fehlerquellen, die durch Absorption von W. aus dem durch $H_2SO_4$ trocken gehaltenen Wägeraum eingeführt waren, wurden berücksichtigt. Berücksichtigt wurde auch für die Reduktion der Wägungen auf den leeren Raum die Volumzunahme, die die Kalilauge durch die Absorption der $CO_2$ erlitten hatte. Das Gewicht der $CO_2$ im Ballon betrug über 9 g. Das Mehrgewicht des leeren Glasballons gegen die Tara ergab sich in drei nach dieser Methode vorgenommenen Bestimmungen zu 2,5569, 2,5574, 2,5568, also im Mittel zu 2,55703 g, welcher Wert genügend mit dem oben mitgeteilten Mittelwerte 2,55730 übereinstimmt. Beide Methoden bestätigen sich also, und es ist auch die Richtigkeit der RAYLEIGH'schen Korrektion, welche bei den Berechnungen für die erste Methode angebracht wurde, erwiesen.

Die Wägungen des mit Luft, Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlensäure gefüllten Ballons führten zu folgenden Werten der D. der Gase:

| | Wasserstoff = 1 | | | | Luft = 1 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Einzelwerte | | | Mittel | Einzelwerte | | | Mittel |
| Sauerstoff | 15,892 | 15,907 | 15,873 | 15,891 | — | — | — | — |
| Wasserstoff | — | — | — | — | 0,06957 | 0,06951 | 0,06966 | 0,06958 |
| Kohlensäure | 21,971 | 21,971 | 21,971 | 21,971 | 1,52858 | 1,52855 | 1,52855 | 1,52856 |

D. der $CO_2$ ist einer ganzen Zahl näher als D. des Sauerstoffs. Nach des Vf.'s Bestimmung des Atomgewichtes von O zu 15,87 muſs das von C 11,90 und der theoretische Wert der D. von $CO_2$ 21,87 sein. Daſs der Wert höher ist, liegt daran, daſs die $CO_2$ unter atmosphärischem Druck stärker zusammengepreſst, dem Verflüssigungspunkte näher ist als der Wasserstoff, also gröſsere Abweichung vom MARIOTTE'schen Gesetz zeigen muſs als dieser. Auch ist sie bei gewöhnlicher Temperatur weit näher dem kritischen Punkte als der Wasserstoff. Dieselben Erwägungen führen für den Sauerstoff dazu, daſs seine D. etwas gröſser, sicher nicht kleiner sein muſs als das halbe Molekulargewicht, was bei den vom Vf. ermittelten Werten zutrifft, wonach das halbe Molekulargewicht 15,87, D. 15,88 ist.

Daſs des Vf.'s Bestimmungen des Atomgewichtes von O nicht durch Unreinheit des angewandten Wasserstoffs beeinfluſst sind, geht daraus hervor, daſs das auf drei verschiedene Arten bereitete Gas in drei verschiedenen Apparaten, in drei verschiedenen Versuchsreihen ihn und RAYLEIGH immer zu denselben Werten für das Atomgewicht von O führten. Ob aber etwa dem Wasserstoff bei jeder Darstellungsweise eine Verunreinigung beigemengt ist, die nach den heutigen Kenntnissen nicht beseitigt werden kann, läſst sich freilich für den Wasserstoff eben so wenig wie für irgend ein anderes Element mit Sicherheit entscheiden.

Trotzdem Vf. keinen Weg sieht, wie das Verhältnis von H : O genauer festgestellt werden könnte, als es durch ihn geschehen ist, hält er es doch nicht für unmöglich, daſs noch irgend eine Fehlerquelle ermittelt, das Verhältnis von H : O also wieder abgeändert wird. Es ist deshalb, um nicht beständig die Werte aller übrigen Atom-

gewichte abändern zu müssen, am vorteilhaftesten, die Zahl O = 16 allen Atomgewichten zu Grunde zu legen. (AmCh. **11**. 509—41; Harvard College.) BODLÄNDER.

**Hugo Schiff**, *Zur Etymologie des Wortes Naphta.* Das arabische Wort nafata bedeutet in der fünften Form kochen u. verdampfen. Das Stammwort von Naphta scheint nuph zu sein, mit der Bedeutung von herabtropfen, destillieren. Ferner findet sich naphti = bespritzen, räuchern und davon lüften, sowie überhaupt bewegte Luft, Nophet = Destillation, nataph = destillieren, naphtu majim und nitphe majim = W. destillieren oder reinigen, netiphot in der Bedeutung von Destillationsgefäfs. (ChZ. **14**. 96. 22/1.) SACHSSE.

**Nik. Tschernaj**, *Über die Ausdehnung von Salzlösungen durch Wärme.* Bei der Unters. wurde MARIGNAC's Methode in Anwendung gebracht und wurden zunächst die *Nitrate der Alkalien, des Silbers und Calciums und der freien Salpetersäure* in die Unters. einbezogen, sodann die *Chloride der Alkalien und alkalischen Erden und das Natrium- und Kaliumbromid.* Die Ausdehnung der Salzlösungen zwischen 0—50° ist durch Gleichungen ausdrückbar, welche von den gefundenen sehr wenig differierende Resultate ergeben, bei höheren Temperaturen jedoch werden die Unterschiede gröfser als die möglichen Versuchsfehler. Bei Betrachtung der Gleichungen, die die Abhängigkeit der Gröfse des Volums und des Ausdehnungskoeffizienten von der Temperatur für Nitrate (1 Mol. wasserfreies Nitrat auf 50 Mol. W.) ausdrücken, ergiebt sich, dafs die Konstanten, die in die Gleichungen eintreten, einander sehr nahe liegen und mit zunehmender Temperatur (bis 50°) mehr und mehr zusammenfallen. Die Differenzen sind von 30° an nicht gröfser, als sie sich z. B. zwischen den Ausdehnungskoeffizienten von H, $SO_2$ und $H_2O$-Dampf zeigen. Es läfst sich daraus schliefsen, dafs Lagg. der untersuchten Nitrate von gleicher Zusammensetzung (im gegebenen Falle 1 Mol. Nitrat: 50 Mol. W.) über 30° nahezu denselben Ausdehnungskoeffizienten haben. Die Ausdrücke für die Ausdehnungskoeffizienten der Molekularvolume bei verschiedenen Temperaturen lassen bei 50° keine solche Übereinstimmung erkennen, und die Differenzen nehmen mit der Temperaturzunahme viel langsamer ab. Ganz ähnliche Verhältnisse ergaben sich rücksichtlich der untersuchten Chloride und Bromide. Damit stimmen auch KREMER's Resultate überein, wenn man sie entsprechend umrechnet. Bei ähnlich zusammengesetzten Salzen stehen einander die Ausdehnungskoeffizienten bei 40 und 50° sehr nahe:

| Temp. | 40° | 50° |
|---|---|---|
| Nitrate | 0,000 45 | 0,000 52 |
| Chloride | 0,000 40 | 0,000 47 |
| Bromide | 0,000 43 | 0,000 50 |

Das Atomgewicht der Metalle übt ebensowenig bedeutenden Einfluſs als das Molekulargewicht des Salzes aus; so haben z. B. Lagg. von Salpetersäure und Silbernitrat nahezu die gleichen Ausdehnungskoeffizienten. Ähnlich die Chloride, obgleich nicht zu verkennen ist, dafs in Lagg. von $CaCl_2$, $SrCl_2$ und $BaCl_2$ sich der gröfste Koeffizient bei dem Ba-, der kleinste beim Ca-Salze zeigt:

| | |
|---|---|
| $BaCl_2 + 50\,H_2O$: | 0,000 485 |
| $SrCl_2 + 50\,H_2O$: | 0,000 474 |
| $CaCl_2 + 50\,H_2O$: | 0,000 457. |

Auch die Konstitution des wasserfreien Salzes scheint wenig Einfluſs zu haben, denn Lagg. von Salzen der Zus. RX und $RX_2$ dehnen sich bei höheren Temperaturen fast gleich aus. Es scheint also, dafs den gröfsten Einfluſs das Verhältnis der Anzahl der Salzmoleküle zu der der Wassermoleküle ausübt. Gegen 50° ist die Ausdehnung der untersuchten Lösungen von 1 Mol. Salz: 50 Mol. W. fast die gleiche, und mufs daraus geschlossen werden, dafs auch das Verhältnis der bei dieser Temperatur bestehenden Anzahl von Hydratmolekülen das gleiche sei. Die bei niederen Temperaturen sich zeigende Abweichung ist wohl durch Entstehung neuer Hydrate bedingt. Die

Änderung des Ausdehnungskoeffizienten verschiedener Salzlösungen mit der Temperatur erklärt sich aus MENDELEJEFF's Hypothese, wonach Lösungen als Verbb. verschiedener Hydrate der Salze mit Wasser anzusehen sind, und sich die Hydrate im Zustande ständiger Dissociation und Reassociation befinden. Die Notwendigkeit der Annahme, daſs die Struktur der Nitratlösungen, d. h. die Struktur des Hydrates sowohl wie das Verhältnis der Anzahl der Hydratmolek. zu der Anzahl Wassermol., einerlei ob auf ein Nitratmolekül mit einem einwertigen Metall 50, oder auf das eines zweiwertigen Metalles 100 Wassermolekülen kommen, führt zu der weiteren Annahme, daſs in Lsgg. Doppelmoleküle von Salpetersäure = $(HNO_3)_2$ bestehen müssen. (Ž. **20**. I. 430—43. 486—96. **21**. I. 73—78. Charkow. Realschule.) JANEČEK.

**N. N. Ljubavin**, *Über das Gefrieren einiger kolloidaler Lösungen.* Vf. will die Aufmerksamkeit auf die zwar nicht neue, doch unbeachtet gebliebene Eigenschaft mancher kolloidaler Lösungen lenken, beim Gefrieren zu koagulieren. Bei des Vf.'s Verss. zeigte sich, daſs während einige der kolloidalen Lösungen ganz oder teilweise koagulieren, wieder andere nur erstarren, ohne zu koagulieren. Erstere geben nach dem Auftauen einen amorphen Niederschlag der früher gelöst gewesenen Substanz. Letztere geben wieder die ursprüngliche kolloidale Lsg. Eine durch Eingieſsen einer Natronglaslösung in 5%ige Salzsäure erhaltene kolloidale Lsg. von Kieselsäure wurde zur Hälfte während zweier Tage einer Temperatur von —7° bis —10° ausgesetzt, zur anderen Hälfte bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nachdem dann die gefrorene Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur aufgetaut ist, zeigte sich, daſs 96,96% der darin enthalten gewesenen Kieselsäure in die unl. Modifikation übergegangen war, während bei der nichtgefrorenen Lsg. dieses nur bei 0,72% der Fall war. Eine kolloidale Lsg. von Schwefelantimon, erhalten durch Behandeln einer Brechweinsteinlösung mit $H_2S$, einen Tag bei —6° gestanden und dann aufgetaut, gab ein farbloses Filtrat, und alles Schwefelantimon (dunkler als gewöhnlich, aber in der Zus. der Formel $Sb_2S_3$ entsprechend) war gefällt. Hingegen war die Ausscheidung aus einer Schwefelkupferlsg., erhalten durch Behandeln von Glykokollkupfer mit $H_2S$, eine unvollständige, wiewohl die Lsg. einen Tag bei —6° und einen zweiten bei —19° stand. Durch Dialyse von Eisenoxychlorid dargestellte kolloidale Lösungen koagulierten in einigen Fällen, in anderen wieder nicht, wobei unentschieden bleibt, ob Verunreinigungen oder das raschere oder langsamere Abkühlen mitgewirkt hat. Ähnliche Resultate gaben auch kolloidale Lösungen von weinsaurem Eisenoxydkalium. Flüssiger Stärkekleister scheidet die Stärke flockig, aber unvollständig aus. Die wiederaufgetaute Lsg. filtriert viel leichter als früher, und würde sich vielleicht das Gefrierenlassen behufs Filtration schlecht filtrierender schleimiger organischer Fll. verwenden lassen. Eiereiweiſs koaguliert beim Gefrieren selbst bei —20° nicht, ebensowenig die Bestandteile der Milch. Nasse Torfstücke, die gefroren waren, werden bekanntlich bröckelich, wahrscheinlich deshalb, weil darin kolloidale, beim Gefrieren koagulierbare Stoffe enthalten sind. Beim langsamen Austrocknen von Torf bei gewöhnlicher Temp. hingegen wird derselbe fest, nicht abfärbend, wohl deshalb, weil die kolloidalen Stoffe dabei lackartig eintrocknen und die Masse zusammenkleben. (Ž. **21**. I. 397—407. Moskau. Techn. Lab. der Univ.) JANEČEK.

**Konrad W. Jurisch**, *Ausnützungsgrad der Gase.* Wenn ein Gas mit $V$ Volumprozenten an wirksamen Gasen sich an einer Reaktion beteiligt, und es mit $v$ Volumprozenten wieder verläſst, so berechnet man gewöhnlich den Ausnützungsgrad nach dem Ausdrucke $100\,\frac{V-v}{V}$, indem $V-v$ als Ausdruck des absorbierten Gasvolums angesehen wird. Vf. erklärt es nun für richtiger, dafür den Ausdruck $100\,\frac{100\,(V-v)}{(100-v)\,V}$ zu benutzen, weil $v$ sich auf ein anderes Volum bezieht als $V$, und daher in der

ersteren Formel $V—v$ noch im Verhältnis $\frac{100}{100—v}$ zu verkleinern sei. Je reicher das Gasgemisch an absorbierbaren Gasen ist, um so mehr differieren die beiden Formeln. (ChZ. **13**. 46—48. 1/2. Berlin.) NERNST.

**Nik. von Klobukow**, *Über das kryoskopische Verhalten der wässerigen Lösungen der aus Formaldehyd erhaltenen synthetischen Zuckerarten.* Vf. hat die von LOEW (**89**. I. 465) aus Formaldehyd synthetisch dargestellten Zuckerarten, Formose- und Methosepräparat, auf ihre in wss. Lsg. erzeugten Gefrierpunktserniedrigungen untersucht, wobei er sich des von ihm kürzlich (**89**. II. 621) beschriebenen Apparates bediente. Beide Körper lieferten bei grofser Verd. auf das Molekulargewicht 180, der Formel $C_6H_{12}O_6$ entsprechend, vortrefflich stimmende Zahlen; bei gröfseren Konz. stieg, wie gewöhnlich, das aus den Depressionen berechnete Molekulargewicht ein wenig. (ZP. **5**. 28—31. 7/2. München.) NERNST.

**J. Bechhold**, *Über Lösungsenergie auf der Oberfläche von Flüssigkeiten.* Die von W. SPRING (**90**. I. 305) beschriebene Erscheinung, dafs an der Nähe der Oberfläche einer Fl. eine schnellere Auflösung stattfindet, erklärt Vf., ohne wie SPRING „eine Vermehrung der Lösungsenergie" an der freien Oberfläche anzunehmen, einfach und anschaulich in der Weise, dafs die gesättigte Lsg. am Krystalle hinabgleitet, weil sie spezifisch schwerer ist, und dafs daher der untere Teil, wie auch an der Schlierenbildung ersichtlich, beständig von einer konzentrierteren Lsg. umgeben ist, als die oberen Teile u. sich so langsamer löst. Dafs eine ähnliche Erscheinung auch innerhalb der Fl. stattfindet, zeigte Vf. durch einen Versuch an einem innerhalb der Fl. befindlichen Krystallprisma, dessen obere Seite mit Wachs überzogen ist; auch hier wurde der Krystall dort, wo der Wachsüberzug aufhört, durchgefressen, gerade wie wenn dort die Oberfläche der Lsg. gewesen wäre. (ZP. **5**. 67. 7/2. Frankfurt a./M.) NERNST.

**J. J. Boguski**, *Über den Einfluſs der Temperaturänderung auf die elektrische Leitungsfähigkeit des flüssigen Stickstofftetroxyds.* Der Körper wurde in zugeschmolzenen, horizontal in einem Wasserbade stehenden Röhrchen untersucht, in deren beide Enden mit Elektroden versehene Platindrähte hineinführten. Wegen der äufserst geringen Leitfähigkeit des $N_2O_4$ konnte KOHLRAUSCH's Methode nicht angewendet werden, sondern die Messungen geschehen galvanometrisch unter Anwendung kurzer Stromstöfse. Der Widerstand einer Säule aus trockenem $N_2O_4$ von 100 cm Länge und 0,01 cm Querschnitt zählt nach Millionen Ohm; Zusatz kleiner Mengen von W. erhöht die Leitfähigkeit beträchtlich. Mit steigender Temperatur wächst der Widerstand sehr bedeutend, bei 60—70° kann fl. $N_2O_4$ als ein vollkommener Nichtleiter betrachtet werden. Auffallend ist die Erscheinung, dafs im Momente der Temperaturerhöhung eine sehr bedeutende *Widerstandsverringerung* stattfindet, u. zwar ist diese momentane Verringerung um so gröfser, je schneller die Temperatur erhöht wird; Vf. hält es für ausgeschlossen, dafs die bei der Temperaturerhöhung beobachteten Vergröfserungen des Galvanometerausschlags durch Änderung in der Polarisation der Platinelektroden oder durch das Auftreten vorübergehender Thermoströme sich erklären liefse. Das Phänomen scheint ziemlich unregelmäfsig zu sein, und waren Messungen kaum ausführbar. Die umgekehrte Erscheinung, nämlich dafs rasche Temperaturerniedrigung eine momentane Widerstandsvergröfserung hervorriefe, liefs sich nicht konstatieren. (ZP. **5**. 69—75. 7/2. Warschau.) NERNST.

**Ernst Beckmann**, *Über die Molekulargröfse des Jods, Phosphors und Schwefels in Lösungen.* Die Messungen wurden nach der vom Vf. kürzlich (**90**. I. 208) ausgearbeiteten Siedemethode angestellt. Die Untersuchung der von *Jod* in Schwefelkohlenstoff und Äther hervorgerufenen Siedepunktserhöhung führte übereinstimmend zu mit $J_2$ gut stimmenden Werten, entgegen den Resultaten LOEB's (**88**. 1376), welcher in den beiden obigen Lösungsmitteln $J_{2,4}$, bez. $J_4$ fand. Die verschiedenartige Farbe des gel. Jods läfst sich also nicht auf verschiedene Molekulargröfse zurückführen.

*Phosphor* wurde in Schwefelkohlenstoff untersucht und ist diesem Körper nach den gut miteinander stimmenden Messungen des Vf.'s dieselbe Molekulargröfse wie im Gaszustande, nämlich $P_4$ zuzuschreiben. *Schwefel* führte, in Schwefelkohlenstoff gel. zu gröfseren Werten als den früher allgemein angenommenen ($S_6$); bei grofser Verd. deuten die Resultate auf Moleküle der Formel $S_8$ hin. Es ist sehr bemerkenswert, dafs auch die Messungen von Biltz (**88**. 1077) bei niederen Temperaturen (500°) Werte der DD. ergeben haben, welche ein gröfseres Molekül als $S_8$ anzeigen, und würden dieselben wahrscheinlich bei noch niederer Temperatur bis auf $S_8$ steigen, während bei sehr hoher Temperatur bekanntlich das Molekül bis zu $S_2$ dissociiert wird. Vf. hebt hervor, dafs die bei obigen Messungen konstatierte, durchgehende Übereinstimmung, welche zwischen den aus der DD-Bestimmung und den nach der Siedemethode ermittelten Molekulargröfsen der Elemente besteht, wesentlich dazu beitragen dürfte, das Vertrauen zu den theoretischen Grundlagen der neueren Methode der Molekulargewichtsbestimmung zu erhöhen. (ZP. 5. 76—82. 7/2. [Januar] II. Chem. Lab. Leipzig.) Nernst.

**L. Pigeon**, *Bildungswärme des Platinchlorids*. Nachdem Vf. bei einer früheren Unters. (**89**. II. 69) die vollständige Beständigkeit des $PtCl_4$ selbst bei 360° in einer Cl-Atmosphäre festgestellt hatte, suchte er diese Unters. durch Bestimmung der Bildungswärme des $PtCl_4$ zu vervollständigen. Zu diesem Zwecke suchte er das $PtCl_4$ nach einer praktischen Methode darzustellen, wozu ihm die Chloroplatinsäure als Ausgangspunkt diente. Zu deren Darstellung wandte Vf. Ammoniumplatinchlorid an, welches, in W. suspendiert, bei 110° durch Cl zers. wird. Sobald alles $NH_3$ verschwunden ist, dampft man die Fl. zuerst bei gelinder Wärme, dann bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum zur Trockne, wobei man die zerfliefslichen Krystalle von $PtCl_4.2HCl.6H_2O$ erhält. Läfst man dieselben über Kali im luftleeren Raume bei gelinder Wärme stehen, so verlieren sie zunächst 4 Mol. W. und verwandeln sich dann im Cl-Strome auf 360° erhitzt ruhig, ohne aufzuschäumen, in $PtCl_4$. Bei dem Vers., dieses Platinchlorid durch Glühen im Tiegel zu zers., fand Vf., dafs die Wandungen des Tiegels sich schon bei Dunkelrotglut mit Krystallen von Pt bedeckten, die mit bloſsem Auge erkennbar waren. Es findet also schon bei verhältnismäfsig niederer Temperatur Verflüchtigung von Pt statt. Nur bei sehr langsamem Erhitzen wird diese Verflüchtigung von Pt vermieden.

Thomsen hat (1877) die Bildungswärme der Chloroplatinsäure: Pt fest + $Cl_4$ Gas + 2HCl gelöst = $PtCl_4.2HCl$ gelöst zu + 84,6 cal. bestimmt. Vf. fand die Bildungswärme derselben Säure nach:

$PtCl_4$ fest + 2HCl (1 Äq. = 5 l) = $PtCl_4.2HCl$ gelöst + 24,8 cal.

Vergleicht man diese Zahl mit denen von Thomsen, so findet man:

| | |
|---|---|
| Pt fest + $Cl_4$ Gas = $PtCl_4$ fest | + 59,8 cal. |
| $PtCl_4$ fest + 2KCl fest = $PtCl_4.2KCl$ | + 29,7 „ |
| $PtCl_4$ fest + 2NaCl fest = $PtCl_4.2NaCl$ | + 13,9 „ . |

Die Lsg. von $PtCl_4.2HCl.6H_2O$ entspricht 4,34 entwickelten Calorien. Diese Zahl bezieht sich auf die Lsg. dieser Substanz in ungefähr dem 15fachen Gewicht W. und eine Temperatur von 14°. Man kann hieraus die Bildungswärme der festen Chloroplatinsäure $PtCl_4.2HCl.6H_2O$ aus $PtCl_4$ fest und HCl gelöst erschliefsen. Sie entspricht + 20,5 cal. (Cr. **110**. 77—80. [13/1.*].) Sachsse.

**Alex. Bodisko**, *Lösungswärme des wasserfreien Lithiumjodides*. Diese und die folgende Arbeit schliefst sich an die Unterss. Beketoff's (vom Jahre 1883) über die Oxydations- und Hydratationswärme der Alkalimetalle an. Die Darstellung des wasserfreien Salzes geschah nach verschiedenen fruchtlosen Verss. durch Glühen des käuflichen wasserhaltigen Jodides im Wasserstoffstrome. Die Lösungswärme, einigemal bestimmt, betrug stets gegen 15 cal. (14,80, 14,86 u. ä.). Aus Thomsen's Daten ergiebt sich für Li + J + aq. die Wärmetönung von 76,100 cal., somit berechnet

sich für das wasserfreie Salz der Wert von 61,214, der um 8,786 kleiner ist, als die von BEKETOFF gefundene Bildungswärme des wasserfreien Oxydes, während bei den übrigen Alkalimetallen gerade das umgekehrte Verhältnis stattfindet. (Ž. **20**. I. 500 bis 503. St. Petersburg. Chem. Lab. der Akad. d. Wiss.) JANEČEK.

**Alex. Bodisko,** *Lösungswärme des wasserfreien Lithiumbromides.* Die Entwässerung des käuflichen reinen Salzes $LiBr.H_2O$ geschah im Wasserstoffstrome nicht unter 300°. Die Lösungswärme ergab sich zu 11,351 cal. Aus THOMSEN's Zahlen ergiebt sich für Li + Br + aq. = 91,310 cal., daher die Bildungswärme Li + Br = 79,959 cal., um 9,959 cal. gröfser als die von BEKETOFF gefundene Bildungswärme des Oxydes. Die gefundene Lösungswärme des wasserfreien Bromides ist das arithmetische Mittel der Lösungswärmen von LiCl und LiJ:

$$\frac{8{,}440 + 14{,}886}{2} = 11{,}663.$$

Auch dieser Vers. bestätigt BEKETOFF's Ansicht über die Abhängigkeit der Energie chemischer Rkk. von der Gröfse der sich verb. Massen oder Äquivalente, d. h. Atomgewichte. (Ž. **21**. I. 7—9. St. Petersburg. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) JANEČEK.

**J. P. Ossipoff,** *Verbrennungswärmen einiger organischer Verbindungen.* Die Verbrennungswärmen wirklicher chemischer Isomeren von gleicher Funktion sind fast identisch. Die sich ergebenden Unterschiede liegen fast in den Grenzen der möglichen Versuchsfehler. Chemisch isomere Verbb. von zweifellos verschiedener Funktion zeigen in ihrer Verbrennungswärme Unterschiede, welche mehr als 2% betragen. (8. Kongrefs russ. Naturf. u. Ärzte in Petersburg. 4—16. Jan.; ChZ. **14**. 145. 1/2.) SACHSSE.

## Organische Chemie.

**G. G. Gustavson,** *Ursachen der in Gegenwart von Chlor- und Bromaluminium vor sich gehenden synthetischen Reaktionen.* Die von FRIEDEL zur Erklärung aufgestellte Hypothese mufs der Kritik weichen, da die nach derselben zu erwartende Verb. $Al_2Cl_5.C_6H_5$ (**77**. 580) nicht entsteht. Die Verbb. des Toluols mit Aluminiumchlorid haben vielmehr die vom Vf. bereits früher (**79**. 101) aufgestellte Zus., wie es sich jetzt durch neue vollständige Analysen dieser Verbb. wieder bestätigt. (8. Kongrefs russ. Naturf. u. Ärzte in Petersburg. 4—16. Jan. ChZ. **14**. 145. 1/2.) SACHSSE.

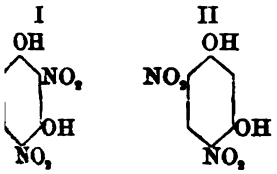
**Friedrich Kehrmann,** *Über die Abhängigkeit der Substitutionsvorgänge von der Atom- und Molekulargröfse der Substituenten.* Im Verlaufe seiner Unterss. über die Bildung der Oxime von Parachinonen hat sich bei dem Vf. die Überzeugung gebildet, dafs eine angenäherte Proportionalät zwischen der Molekulargröfse des bereits im Molekül vorhandenen Substituenten und der Leichtigkeit der Substitution herrsche, so zwar, dafs eine Substitution um so leichter vor sich gehe, je kleiner das Molekül des den Ort des Austausches vermöge seiner Stellung beherrschenden Substituenten ist.

Der Vf. hat dann die bekannten Substitutionsvorgänge mit Rücksicht auf diese Regelmäfsigkeit geprüft und kommt zu dem Schlusse, dafs besonders in der aromatischen Reihe in den Orientierungsregeln ebenso die Molekulargröfse wie das Affinitätsgesetz zum Ausdruck kommen. Besonders deutlich zeigt sich der Einfluſs der Molekulargröfse, wenn der eintretende und der orientierende Substituent ähnlichen oder gleichen „Negativitätsgrad" haben, wenn also der durch die Verschiedenheit des Negativitätsgrades bedingte Einfluſs zurücktritt. Der Vf. bespricht in Erläuterung dieser Anchauungen zunächst die Substitution des Kernwasserstoffes.

Für nach m-Stelle orientierende Substituenten $NO_2$, $SO_3H$, COOH etc. zeigt sich wenig Abhängigkeit von der Molekulargröfse, aber der Substituent übt auf die m-Stelle

einen direkten Einfluſs, er orientiert nach meta nur deshalb, weil er die Substitution a o- und p-Stelle verhindert.

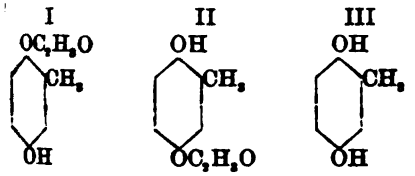
Anders bei Substituenten erster Klasse, welche nach o- und p-Stelle orientieren. Hier ist zunächst zu bemerken, daſs die o-Substituenten einen unmittelbareren, wohl durch Affinitätsbeziehung bedingten Einfluſs auf einander ausüben als die p-Substituenten. Ähnliches gilt für den Einfluſs der Molekulargröſse, o-Derivate bilden sich leichter, wenn der orientierende Substituent klein ist. So bildet Phenol und Anilin o- und p-Nitroverbb. und o- und p-Sulfonsäuren, die Phenoläther und substituierten Aniline über vorzugsweise p-Verbb., Resorcin liefert nitriert v-Dinitroresorcin I, das Diacetat geht in die s-Verb. II über:



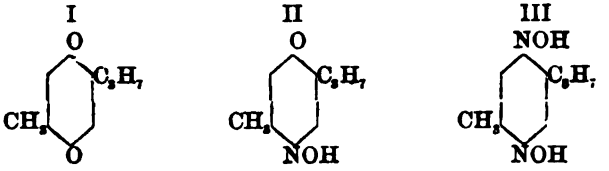

Bei der Substitution der Benzolhomologen mit zwei verschiedenen Alkylresten tritt der neue Substituent meist in o-Stelle zum kleineren Alkyl, in diesen Fällen ist der Negativitätsgrad nahezu gleich groſs.

In Dihalogenbenzolen wirkt auf den neuen Substituenten das Halogen mit kleiner Atomgröſse nach o-Stelle orientierend, es bevorzugt also z. B. die eintretende Nitrogruppe im p-Chlorbrombenzol oder p-Chlorjodbenzol die o-Stelle zum Chlor vor der zum Brom oder Jod, trotzdem diese Elemente weniger „negativ" sind als Chlor und deshalb die o-Stelle weniger gegen eintretende Substituenten schützen.

Besonders hervorzuheben sind Fälle, welche bisher wenig geprüft sind, bei denen nämlich nicht der Ersatz von Kernwasserstoff, sondern der von anderen, unter sich nur durch die Stellung zu anderen Atomen verschiedenen Atomen oder Atomgruppen in Frage kommt, so bei der Bildung von isomeren Monoacetaten (I und II) des Hydrotoluchinons (III):




und allgemein bei Bildung von Estern oder Oximen etc. aus Dioxybenzolen oder Chinonen etc. Einen Fall der letzten Art trägt Vf. zu seiner früheren Mitteilung über das Verhalten der Chinone bei der Oximierung (**90**. I. 259. 390) noch nach. Das Thymochinon I liefert zunächst das Oxim II, erst bei längerer Einw. wird das Dioxim II gebildet, es schützt also die Methylgruppe weniger als die Propylgruppe die benachbarte Ketogruppe gegen den Austausch mit der Isonitrosogruppe.




Zu Nölting's Arbeit (**89**. II. 793) bemerkt Vf., daſs die von diesem vorläufig nicht erklärte Thatsache, wonach Monamine der dritten Kategorie, nämlich solche, welche in einer oder in beiden m-Stellen alkyliert sind, keine Rosanilinfarbstoffe liefern, unter Berücksichtigung des Einflusses der Molekulargröſse leicht erklärt werden kann. Das Alkyl nämlich, welches zur Amidogruppe in m-Stelle ist, nimmt o-Stelle zu dem Wasserstoff ein, welcher sich in der p-Stelle zum Amid befindet und hindert infolge dessen den Austausch, weil es gröſseres Volum einnimmt als Wasserstoff in gleicher Stelle. (B. **23**. 130—36. Coblenz. 10/2. [28/1.].) Wagner.

**A. Chupotsky** und **N. Marinca**, *Über die Einwirkung von Chlor auf Tetramethyläthylen und über das Dimethylisopropenylcarbinol.* Bei der Einw. von Chlor

auf Tetramethyläthylen scheidet sich HCl aus, und als Prod. erhält man hauptsächlich Chlorhexylen (K. 113—115°), welches mit überschüssigem W. zersetzt einen ungesättigten A. vom K. 117—118° giebt und deutlich den Geruch tertiärer A. zeigt. M. D. Lwoff faſste ihn als tertiären A., $(CH_3)_2C(HO)C<^{CH_3}_{CH_2}$, auf (Ž. 16. I. 462) und bezeichnete ihn demgemäſs als Dimethylisopropenylcarbinol. Obige Untersuchung stammte von Chupotsky und wurde nach dessen Tode von Marinca fortgesetzt. Das Tetramethyläthylen wurde aus Prjaniškikov's Dimethylisopropylcarbinol dargestellt. Über $CaCl_2$, sodann über Na getrocknet, hatte das Tetramethyläthylen K. 71—73° (bei Chupotsky 72—75°). Die Einw. von Chlor wurde bei —20°, 0° und bei gewöhnlicher Zimmertemp., 19—20°, untersucht. Bei niedriger Temp. und überschüssigem Chlor erhält man ein hochsiedendes, schweres und dickes Prod., das mit Br nicht reagiert und von W. und KOH nicht angegriffen wird. Mit der theoretischen Menge Chlor ($Cl_2 : C_6H_{12}$) entsteht bei 0° und bei gewöhnlicher Temp. das leicht bewegliche Chlortetramethyläthylen vom K. 113—115°. Das so erhaltene Chlorür wurde mit dem 10—15fachen Volum W. im Rohre 5—6 Tage erhitzt, die wss. Lsg. von dem noch unzersetzt gebliebenen Chlorür getrennt und der A. daraus mittels Pottasche abgeschieden. Er stellt eine leichte ölige, deutlich campherartig riechende Fl. vor vom K. 117,5—118°, $D_0^0$. 0,8560, $D^{19.5}_{19.5}$ 0,8416, zl. in Wasser, mit Na ein krystallinisches Alkoholat liefernd, mit $PCl_5$ unter Bildung von HCl energisch reagierend und mit Essigsäureanhydrid einen angenehm riechenden Ester vom K. 140—145° gebend. Das Unvermögen, mit BaO ein Alkoholat zu geben, und die von N. A. Menschutkin gelieferten Ätherifikationsdaten lassen ihn als tertiären A. erkennen. (Ž. 21. I. 431—34. St. Petersburg. Butlerow's, später Menschutkin's Lab. a. d. Univ.) Janeček.

**N. Marinca**, *Über die Einwirkung von Säuren auf Dimethylisopropenylcarbinol und über einen neuen Kohlenwasserstoff: Diisopropenyl.* Beim Behandeln von Dimethylisopropenylcarbinol mit Salzsäure und Schwefelsäure verschiedener Konzentration (0,1%, 1%, 10% und mehr) bei gewöhnlicher Temp., 50 u. 100° erhielt Vf. neben einem über 100° sd. Prod. stets einen leicht beweglichen, fl. KW-stoff vom K. 68—69°: das Diisopropenyl, $CH_2>C-C<^{CH_3}_{CH_2}$. Bei Anwendung konz. Säuren oder einer Temp. von 100° nimmt die Menge des höher sd. Prod. (offenbar ein Kondensationsprod.) bedeutend zu, ja es entsteht nur dieses als dickliche, von harzartigen Körpern braun gefärbte Fl. Das Diisopropenyl verb. sich in ätherischer Lsg. leicht mit Br und liefert das bei 131° schm. Tetrabromid, $C_6H_{10}Br_4$; wird dabei gekühlt, so nimmt es nur die Hälfte der theoretischen Menge Br auf. (Ž. 21. I. 434—36. St. Petersburg. Menschutkin's Lab. a. d. Univ.) Janeček.

**J. Kondakow**, *Über das Amylen aus tertiärem Amyljodid.* Vf. hat seiner Zeit gezeigt, daſs das aus tertiärem Amyljodid entstehende Trimethyläthylen „wenigstens merkliche Mengen des asymmetrischen Äthylmethyläthylens" nicht enthalte, nachdem er sich diese Überzeugung nach Eltekow's bekannter Methode verschafft hatte. Wagner hat aber unlängst die Unrichtigkeit dieses Schlusses nachgewiesen, was den Vf. zu einer Neuunters. des Prod. veranlaſste. Thatsächlich zeigte sich, daſs dem wie oben erhaltenen Trimethyläthylen stets eine geringe Menge des asymmetrischen Prod. anhängt. Vf. chlorierte das erhaltene Amylen, zersetzte dann mit Pottaschelsg., oxydierte die übergehende alkoh. Fl. mit Silberoxyd und konnte nun die Bildung von methyläthylessigsaurem Silber nachweisen, entstanden auf Kosten des primären Angelikaalkohols, also aus dem asymmetrischen Methyläthyläthylen. (Ž. 21. I. 78—79. Warschau. Lab. f. med. Chem.) Janeček.

**N. Moltschanovsky**, *Über die Verflüssigung von Propylen, Allylen und Trimethylen.* Das erstgenannte dieser Gase wurde zwar schon früher verflüssigt, aber

ohne Druckbestimmung, die beiden anderen waren bisher nur als Gase bekannt. Das Trimethylen wurde nach GUSTAVSON's neuer Methode dargestellt. Die Verflüssigung geschah bei Zimmertemperatur mit CAILLETET's Apparat. Das Propylen verflüssigt sich bei einem Drucke von 7—8, das Allylen bei 3—4 und das Trimethylen bei 5—6 Atmosphären, leichter als das isomere Propylen. (Ž. **21**. I. 31—32. Kiew. St. Wladimir-Univ.) JANEČEK.

**A. P. Sabanejew**, *Über Hexabromtetramethylen.* REBOUL beobachtete 1862 beim Einleiten von Acetylen in Brom die Bildung eines krystallinischen Prod. $C_2HBr_3$, das neben Tetrabromacetylen in geringen Mengen entsteht. Auch Vf. begegnete bei seinen Arbeiten mit Acetylen wiederholt diesem Nebenprodukt; es wird davon am meisten (6%) gebildet, wenn Acetylen in sied. Brom eingeleitet wird, während bei genügender Abkühlung gar nichts davon entsteht. Vf. hielt den Körper schon früher für polymer vom fl. Tribromäthylen (sd. 162—163°) und unternahm es nun, ihn eingehender zu studieren. Der Körper ist in Tetrabromacetylen wl., sehr wl. in A., etwas mehr in Ä., ll. in Schwefelkohlenstoff, Chlf. und Bzl., besonders beim Erwärmen. Aus sdd. Bzl. krystallisiert er in glänzenden rhombischen Blättchen, bei 172—174° schm. Beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck besteht das Destillat aus einem Gemenge von Krystallen, wie es scheint der ursprünglichen Substanz mit einer dicken aromatischen Fl. Die Bestimmung der DD. liefs erkennen, dafs sich der Körper bei 170° zu dissocieren beginnt, beim Abkühlen aber die Dissociationsprodd. wieder den ursprünglichen Körper liefern. Aber auch bei der Temperatur des sdd. Diphenylamins (310°) hat die Dissociation noch nicht die Hälfte erreicht. Molekulares Silber entzieht dem Körper in Benzollsg. leicht $^1/_3$ seines Broms und liefert gelbe nadelförmige Krystalle vom K. 55° — 56°, entsprechend der Formel $(C_2HBr_2)_2$. Die Bestimmung des Erstarrungspunktes von Benzollsgn. nach RAOULT bestätigt Vf.'s Ansicht, dafs der aus Acetylen und Brom entstehende Körper Hexabromtetramethylen ist. Unter Zugrundelegung der Konstante 52,5 fand Vf. das Mol. Gew. = 537, während es sich für $C_4H_2Br_6$ zu 530 berechnet. Der Proz. der Bildung dieses Körpers erklärt sich aus folgenden Gleichungen:

$$C_2H_2 + Br_2 = C_2HBr + HBr$$
$$C_2HBr + C_2HBr = C_4H_2Br_2$$
$$C_4H_2Br_2 + 2Br_2 = C_4H_2Br_6.$$

Da nun monosubstituierte Acetylene symmetrische Polymerisationsprodd. liefern, ist auch der vorstehende Körper als *symmetrisches Hexabromtetramethylen*: $\begin{matrix}Br_2C.CHBr\\ BrHC.CBr_2,\end{matrix}$ anzusehen. Die Unters. wird fortgesetzt. (Ž. **21**. I. 1—7.) JANEČEK.

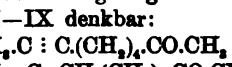
**G. G. Gustavson**, *Über Einwirkung von Chlor auf Trimethylen.* Aus dem Reaktionsprod. schied Vf. das dichlorierte Trimethylen, $C_3H_4Cl_2$, aus, das bei 74,5 bis 75,5° sd. und sich nur sehr langsam mit Br zu $C_3H_4Cl_2Br_2$ vereinigte. Bei der Einw. von Zinkstaub und A. auf dieses Additionsprod. scheidet sich ein Gas aus, dessen Unters. noch nicht beendet ist. (8. Kongrefs russ. Naturf. u. Ärzte in Petersburg. 4./16. Jan. ChZ. **14**. 145. 1/2.) SABBSSE.

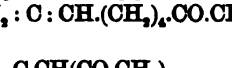
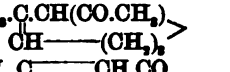
**N. J. Demjanow**, *Hexylenbromid aus dem Diallyl.* Bei Einw. von HBr auf das Diallyl unter Abkühlen entsteht das Bromid $C_6H_{12}Br_2$, das in rhombischen Plättchen krystallisiert und sich leicht in Ä., Chlf. und A. l., F. 38—39°, K. 210°. Zugleich mit dem festen Bromide entsteht auch ein flüssiges von derselben Zus., aber mit dem höher liegenden K. von 212—220°. Dem festen Isomeren schreibt Vf. die Strukturformel $CH_3.CHBr(CH_2)_2CHBr.CH_3$ zu. (8. Kongrefs russ. Naturf. u. Ärzte in Petersburg. 4./16. Jan.; ChZ. **14**. 145. 1/2.) SACHSSE.

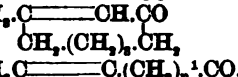
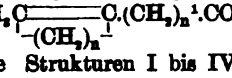
**F. Stanley Kipping** u. **W. H. Perkin**, *Wirkung wasserentziehender Mittel auf αω-Diacetylpentan. Synthese von Methyläthylhexamethylen.* In dem früheren Referate (**90**. I. 99) war mitgeteilt, dafs Diacetylpentan mit konz. $H_2SO_4$ behandelt, in den

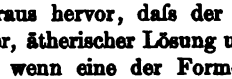
Körper $C_9H_{14}O$ (nicht, wie irrtümlich angegeben, $C_8H_{14}O$) übergeht, als den Vff. *o-Methyltetrahydrobenzolmethylketon* bezeichnen. Über die Gründe, die Vff. zur Annahme dieser Konstitution bestimmen, sei aus dem jetzt vorliegenden Original der Arbeit folgendes nachgetragen. Für die Konstitution des Körpers $C_9H_{14}O$ sind die Strukturen I—IX denkbar:

I. $CH_3.C:C.(CH_2)_4.CO.CH_3$ II. $CH:C.(CH_2)_5.CO.CH_3$

III. $CH_2:C:CH.(CH_2)_4.CO.CH_3$ IV. 

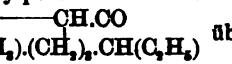
V.  VI. 

VII.  VIII. 

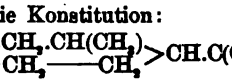
IX. 

wo n = 1, 2 oder 3
wo $n^1$ = 3, 2 oder 1.

Daſs die Strukturen I bis IV ausgeschlossen sind, geht auſser aus anderen Gründen daraus hervor, daſs der Körper $C_9H_{14}O$ bei Behandlung mit Natrium in wasserhaltiger, ätherischer Lösung u. darauf mit HJ in den KW-stoff $C_9H_{18}$ übergeht, während er, wenn eine der Formeln I bis IV richtig wäre, das normale Paraffin $C_9H_{20}$ liefern müſste.

Wären die Formeln V, VI, VII oder IX richtig, so dürfte es für die Bildung eines homologen Körpers kein Hindernis sein, wenn in den den beiden Acetylgruppen $CO.CH_3$ unmittelbar benachbarten Gruppen $CH_2$ des Diacetylpentans Wasserstoff durch eine Äthylgruppe ersetzt wäre. Wäre z. B. die Formel VII richtig, so müſste Diacetyldiäthylpentan bei Behandlung mit konzentrierter $H_2SO_4$ in den Körper  übergehen. Der Eintritt von zwei Äthylgruppen in das Diacetylpentan würde nur dann ein Hindernis bilden, wenn die Kondensation wie in Formel VIII eintritt. In Wirklichkeit bildet aber Diacetylpentan kein Kondensationsprod. (vgl. das folgende Referat); es ist also anzunehmen, daſs der Körper $C_9H_{14}O$ die Formel VIII besitzt, also ein *$\Delta^1$-o-Methylacetyltetrahydrobenzol* ist.

Zu den Angaben in dem früheren Referate sei noch nachgetragen, daſs bei der Reduktion von Methyltetrahydrobenzolmethylketon neben Methylhexamethylenmethylcarbinol ein bei 255—265° unter 50 mm Druck sdd. Körper $C_{18}H_{32}O_2$ entsteht, der vermutlich die Konstitution:



besitzt.

Bei der Darstellung von Diacetylpentan entsteht ein gelbliches, dickes Öl von $K_{25}$. 265—275° der Formel $C_{18}H_{30}O_2$ (nicht $C_{16}H_{26}O$) und ein bei 320—330° unter 35 mm Druck siedendes Öl der Zus. $C_{27}H_{42}O_3$. Letzterer Körper ist aus 3 Mol. Diacetylpentan durch Verlust von 3 Mol. W., ersterer aus 2 Mol. durch Verlust von 2 Mol. W. hervorgegangen.

*αω*-Dibenzoylpentan scheint bei Behandlung mit kons. $H_2SO_4$ in der Kälte kein Kondensationsprod. zu geben. Bei Erwärmung mit $P_2O_5$ entsteht ein aus A. in farblosen Nadeln krystallisierender, bei 110—111° schm. Körper der Zus. $C_{19}H_{18}O$. (JCh. 57. 13—28. Edinburgh.) BODLÄNDER.

**F. Stanley Kipping** u. **W. H. Perkin** jun., *αω-Diacetyl-αω-diäthylpentan*. Um diese Verb. zu erhalten, wurde durch Einw. von Trimethylenbromid auf Natriumäthylacetessigester zunächst *αω-Diacetyl-αω-diäthylpimelinsäureester*, $CO_2(C_2H_5).C(C_2H_5).(CO.CH_3).(CH_2)_3.C(C_2H_5)(COCH_3).CO_2C_2H_5$, dargestellt. Derselbe bildet glänzende, bei 44—45° schm. Nadeln. Die Ausbeute an diesem Körper beträgt 45% der theoretischen; es entsteht daneben ein Öl, welches wahrscheinlich ein Gemisch von

den Äthyläthern der Äthylacetessigsäure u. der Äthylallylacetessigsäure bildet. Behandelt man den Diacetyldiäthylpimelinsäureester mit alkoh. Kali, so entsteht *Diacetyldiäthylpentan*, $C_{13}H_{24}O_2$; dasselbe ist ein farbloses, ziemlich bewegliches Öl mit schwachem, angenehmem Geruche vom $K_{110}$. 207—208°. Mit Hydroxylamin reagiert der Körper in alkoh. Lsg. unter Bildung des *αω-Diacetyl-αω-diäthylpentandioxims*, $NOH:C(CH_3).CH(C_2H_5).(CH_2)_2.CH(C_2H_5).C(CH_3):NOH$; farblose, bei 110—111° schm. Nadeln. Unter denselben Bedingungen, unter denen Diacetylpentan in den Körper $C_9H_{14}O$ übergeht (vgl. das vorst. Ref.), nämlich bei Behandlung mit konz. $H_2SO_4$, bildet das Diäthylderivat keine Verbindung der Zus. $C_{13}H_{22}O$, sondern wird aus der Reaktionsflüssigkeit unverändert wieder gewonnen.

Bei der Darstellung von Diacetyldiäthylpentan entsteht als Nebenprod. *ω-Acetyl-αω-diäthylcapronsäure*, $CH_3.CO.CH(C_2H_5).(CH_2)_2.CH(C_2H_5).COOH$; dieselbe ist ein dickes, farbloses, nach Benztraubensäure flüssiges Öl vom $K_{20}$. 253—255°, welches beim Abkühlen, ohne zu krystallisieren, sich in eine halbfeste M. verwandelt. Mit Hydroxylamin bildet die Säure in alk. Lsg. das *ω-Acetyl-αω-diäthylcapronsäureoxim*, $C_{12}H_{23}NO_3$, welches aus einer Mischung von Bzl. und PAe. in farblosen, kleinen, bei 102—103° schm. Tafeln krystallisiert. (JCh. **57**. 29—37; Edinburgh.) BODLÄNDER.

**J. J. Bevad**, *Über die Einwirkung von Zinkäthyl auf primäre und sekundäre Nitroverbindungen*. Vf. hat bereits früher bei Einw. von Zinkäthyl auf Nitroäthan ein Prod. von der empirischen Zusammensetzung $C_6H_{15}NO$ erhalten u. beschrieben (**89**. I. 534). Aus dem Verlaufe der Reaktion zu schließen, müßte die Triäthylhydroxylamin Verb. die Zusammensetzung $(C_2H_5)_2N{=}O$ haben. Sie gab, wie zu erwarten war, mit Zink und $H_2SO_4$ behandelt, Triäthylamin:

$$(C_2H_5)_2NO + 2H = (C_2H_5)_2N + H_2O,$$

während das Hydroxylaminderivat Diäthylamin liefern müßte. — Analoge Verbb. erhält man auch aus anderen primären u. auch aus sekundären Nitroverbindungen. So reagiert Zinkäthyl mit Nitropropan wie mit Nitroäthan. Beim Zusammenbringen einer äth. Lsg. von Zinkäthyl (2 Mol.) mit Nitropropan (1 Mol.) bildet sich allmählich ein weißer, amorpher Niederschlag von der Zus. $C_3H_7(C_2H_5)_2.N(OZnC_2H_5)_2$. Wird das Reaktionsprod. mit Eiswasser behandelt, so zersetzt es sich unter Entw. von Äthan u. Abscheidung von $Zn(OH)_2$ zu $C_3H_7(C_2H_5)_2N{=}O$. Letzteres ist eine ölige Fl., bei 167—170° sd., $D^0$. 0,8880. Im Geruche, Geschmacke, der geringen Löslichkeit in Ä., A. und Bzl., wie in seinem Reduktionsvermögen Silber-, Kupfer- und Quecksilbersalzen gegenüber steht es dem homologen Prod. aus Nitroäthan nahe. Das Hydrochlorid ist sehr hygroskopisch, das Oxalat luftbeständig und kryst. Mit Wasserstoff (Zn + $H_2SO_4$) reduziert, giebt es das Diäthylpropylamin. Ähnlich erhält man aus Nitropentan die homologe Verb. $C_5H_{11}(C_2H_5)_2N{=}O$ als ein bei 185—192° sd. Öl von sonst ähnlichen Eigenschaften und aus dem sekundären Nitroisopropan das bei 156—160° sd. Isopropylderivat, $C_3H_7(C_2H_5)_2N{=}O$, dessen $D^0$. 0,8959. Die Ausbeute betrug 50% des angewandten Nitroisopropans. (Ž. **21**. I. 43—47.) JANEČEK.

**C. H. Keutgen**, *Über die Einwirkung von Schwefel auf Glycerin*. Beim Erhitzen von Schwefel mit Glycerin bei Luftzutritt schmilzt ersterer bei 120°, worauf bei 290—300° die Einw. in heftiger Rk. unter teilweiser Verkohlung u. starkem Aufschäumen stattfindet. Die hierbei auftretenden Prodd. sind folgende: 1. Wasser, 2. Schwefelwasserstoff, 3. Kohlendioxyd, 4. Äthylen, 5. Allylhydrosulfid (Allylmercaptan), $C_3H_6.SH$ (K. 90°), 6. *Diallylhexasulfid*, $H_2C:CH.CH_2.S.S.S.S.S.S.CH_2.CH:CH_2$ (F. 75,5°, K. 180° unter Zersetzung, rötlich-braune, rhombische Prismen von widerlichem Geruch), giebt a. mit alkoh. Quecksilberchloridlsg. den Körper $(C_3H_5)_2S_6(HgCl_2)_2$ als gelben amorphen Niederschlag, und b. mit alkoh. Platinchloridlsg. einen rötlichen Niederschlag von $(C_3H_5)_2S_6PtCl_4$. Daß der Körper $C_3H_6S_2$ eine Allylverb. ist, wurde dadurch bewiesen, daß einerseits durch Wasserstoff im status nascens aus demselben Allylsulfid, $C_3H_6S$ (K. 140°) und Allylmercaptan (K. 90°) entsteht, und andererseits

derselbe durch Salpetersäure (D. 1,2) zu Allylsulfoxyd, $(C_3H_5)_2SO$ (gelbe, sirupartige Fl.) oxydiert wird, welches letzteres durch Wasserstoff in st. nasc. zu Allylsulfid, $(C_3H_5)_2S$ reduziert wird. — Eine glatte Umsetzungsgleichung läfst sich nicht geben, da die Vorgänge bei der Einw. von Schwefel auf Glycerin wohl sehr verwickelter Natur sind, wie aus den zahlreichen Prodd. hervorgeht. Zu bemerken ist noch, dafs die gleiche Rk. beim Erhitzen von Schwefel und Glycerin in geschlossenen Röhren bei 285—300° eintritt. (Ar. **228**. 1—7. 19/1. [15/11. 89.] Gieſsen. Univ.-Lab. d. Prof. Naumann.) WACHTER.

**J. A. Wilson**, *Destillation der Essigsäure.* DUCLAUX hatte beim Studium verschiedener Fettsäuren die Beobachtung gemacht, dafs die am wenigsten flüchtigen Säuren bei der Destillation zuerst übergehen, während sich Ameisensäure u. Essigsäure gerade umgekehrt verhalten. Jede Fettsäure zeigt hinsichtlich ihrer Verdampfung ein spezifisches Verhalten. So fand DUCLAUX, dafs 100 ccm Destillat aus 110 ccm verd. Essigsäure nur 79,8% von der gesamten Säure enthielten. Vf. prüfte dieses Verhalten der Essigsäure mit Rücksicht auf die Wertbestimmung von Essigsäure, Handels-Weinessig u. Acetaten von technischer Bedeutung u. fand, dafs bei Destillation von verd. Essigsäure (100 ccm) in 100 ccm Destillat nur 83,3%, von Weinessig nur 83,3%, von Essigsäure bei Gegenwart neutraler Salze, wie NaCl, $Na_2SO_4$, 92,77%, bezw. 96,76%, bezw. 86,39%, bei Destillation von Essigsäure in Gegenwart von glasiger Phosphorsäure 98,2%, bei Destillation von Essigsäure aus Acetaten in Gegenwart von glasiger Phosphorsäure durchschnittlich 95,99% Essigsäure in 100 ccm Destillat übergingen. Unter Berücksichtigung dieses empirischen Wertes bei der Berechnung der Analysen sind die Resultate genau. (JSJ. **7**. 18. Manchester-Sektion.) HEFELMANN.

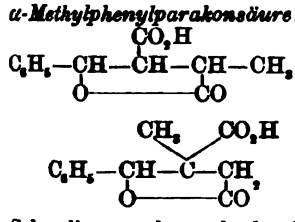
**P. Melikoff** und **Petrenko-Kritschenko**, *Zur Geschichte einiger einbasischer Chloroxysäuren der Fettreihe.* ERLENMEYER und später WISLICENUS haben gezeigt, dafs beim Erhitzen wss. Lgg. von Na-Salzen der $\alpha\beta$-Dibromdichlorbuttersäuren $\alpha$-Halogenprodd. des Propylens, Kohlensäure, die Haloidsalze des Natriums, Propylaldehyd, $\alpha$-Halogenprodd. der Krotonsäure und Halogenoxybuttersäure ($\alpha$-Halogen-$\beta$-oxysäure) entstehen. Bei dieser Rk. ist offenbar das Halogenprod. des Propylens das primäre Reaktionsprod., und der in kleinen Mengen auftretende Propylaldehyd wahrscheinlich auf präexistierendes $\alpha$-oxy-$\beta$-halogenbuttersaures Salz zurückzuführen. Diesen Verlauf der Rk. festzustellen, nahmen Vff. folgende Verss. vor, welche ihnen auch darum interessant erschienen, weil sich die Rk. zur Bestimmung der relativen Stellung von Halogen u. Hydroxyl verwerten liefse. Jede Halogenoxysäure, welche bei dem Zerfall Aldehyd lieferte, wäre eine $\alpha$-Oxy-$\beta$-halogensäure, und zwar eine sekundäre Alkoholsäure, da eine solche vom Charakter eines tert. A. ein Keton liefern würde. Überdies kann die Natur des erhaltenen Aldehyds oder Ketons weitere Rückschlüsse über die Struktur der Halogenoxysäure ermöglichen.

Aus $\alpha$-Monochlorhydrin durch Oxydation nach ERLENMEYER dargestellte *$\beta$-Chlormilchsäure* wurde in das Na-salz verwandelt u. dieses in wss. Lsg. gekocht. Dabei entwickelte sich $CO_2$, u. in der eisgekühlten Vorlage sammelte sich Acetaldehyd an. *$\beta$-Chlor-$\alpha$-oxybuttersäure* gab bei der gleichen Behandlung $CO_2$ und Propylaldehyd. Aus Metakrylsäure mit HClO dargestellte Chloroxyisobuttersäure lieferte $CO_2$ und Aceton, $\beta$-Chlor-$\alpha$-oxyvaleriansäure $CO_2$ u. Äthylmethylketon, welche letztere Thatsache denn auch die allgemein angenommene Konstitution der Tyglinsäure bestätigt. (Ž. **21**. I. 393—97. Odessa. Univ.-Lab.) JANEČEK.

**A. Béhal** u. **V. Auger**, *Einwirkung von Äthylmalonylchlorid auf Äthylbenzol in Gegenwart von Chloraluminium.* (Vgl. **90**. I. 313.) Es bildet sich hierbei *m-Diäthylbenzol*, welches, mit Permanganat oxydiert, m-Phtalsäure liefert. D°. des Diäthylbenzols = 0,8812, der Refraktionsindex ist gleich 1,472 bei 14°. Unabhängig von dieser Rk. bildet sich noch ein Diketon, *das Äthyldiäthylbenzoylmethan*, $(C_2H_5)^4$ —

$C_6H_4$—(CO)[1]—CH($C_2H_5$)—CO—$C_6H_4$—($C_2H_5$)[4]. Dasselbe siedet im luftleeren Raume zwischen 270—275°, krystallisiert leicht aus A. u. schm. bei 88—89°. Unter dem Einflusse von Alkalien spaltet es sich in p-Äthylbenzoësäure und in *Propyl-Äthylphenylketon* $C_3H_7$ — CO — $C_6H_4$ — $C_2H_5$. Dieses Keton sd. unter 20 mm bei 150°. D°. 0,98. Refraktionsindex bei 14° 1,499. (Cr. **110**. 194—97. [27/1.*].) SACHSSE.

**Louis Liebmann**, *Benzaldehyd und Brenzweinsäure.* (Siehe R. FITTIG, **90**. I. 383.) Beim Erhitzen eines Gemisches gleicher Moleküle von brenzweinsaurem Natrium, Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid etwa 20 Std. auf 100° erhält man neben der schon von PENFIELD (A. **216**. 119) beschriebenen *Phenylhomoparakonsäure*, vom Vf. *α-Methylphenylparakonsäure:*



(F. 177°, monokline, wasserhelle Krystalle aus einem Gemisch von A. u. W.) genannt, noch die *β-Methylphenylparakonsäure:*

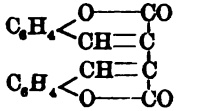


(F. 124,5°, monokline Nadeln und Blätter aus W.), von welchen letztere in W. etwas schwerer, in verd. A. leichter löslich ist, als die α-Verb. Beide sind Laktonsäuren, da sie sowohl gut krystallisierende Salze dieser, als auch durch Kochen mit Basen Salze der zweibasischen Oxysäuren (α-, bezw. β-Methylphenylitamalsäuren) liefern. Destillationsprodd. der *α-Methylphenylparakonsäure:* 1. *Phenylbutylen*, $C_{10}H_{12}$ (K. 177°, farbloses Öl) als Hauptprod.; 2. *Benzaldehyd;* 3. eine einbasische, ungesättigte Säure, die *α-Methylphenylisocrotonsäure*, $C_6H_5$—CH=CH—CH($CH_3$)($CO_2H$), (F. 110,5°, dünne am Rande gezackte Blättchen, ll. in A., Ä. u. Schwefelkohlenstoff, wl. in W.); 4. ein Lakton; 5. *Methylnaphtol* (F. 89°, gelbe Nadeln), mit Eisenchlorid weiſse, nach langem Stehen gelblich werdende Fällung, mit Chlorkalklsg. grüner, nach kurzer Zeit gelb werdender Niederschlag, mit Zinkstaub destilliert β-Methylnaphtalin (F. 37—38°); 6. unveränderte α-Methylphenylparakonsäure. — Destillationsprodd. der *β-Methylphenylparakonsäure:* 1. *Phenylbutylen*, $C_{10}H_{12}$, wahrscheinlich $C_6H_5$—CH=C($CH_3$)$_2$ (F. 181°, farbloses, angenehm aromatisch riechendes Öl) als Hauptprod.; 2. eine einbasische, ungesättigte Säure, die *β-Methylphenylisocrotonsäure*, $C_6H_5$—CH=C($CH_3$)($CH_2$.$CO_2H$), (K. 112—113°, weiſse Täfelchen aus W., ll. in A., Ä., Bzl. und Schwefelkohlenstoff); 3. eine kleine Menge *Lakton;* 4. eine kleine Menge *Benzaldehyd;* 5. ein *Methylnaphtol (β-Methyl-α-naphtol)*, $C_{11}H_{10}O$ (F. 92°, weiſse Nadeln aus W.), welches von dem aus der α-Säure erhaltenen verschieden ist, aber beim Destillieren mit Zinkstaub dasselbe β-Methylnaphtalin (F. 37—38°, Blätter aus A.) wie die α-Verb. liefert; 6. unzersetzte Laktonsäure. — Die Rkk. des aus Phenylisokrotonsäure erhaltenen α-Naphtols mit Eisenchlorid und Chlorkalk sind zum Unterschiede des Methylnaphtols folgende: a. mit Eisenchlorid: weiſse, allmählich schmutzig grau werdende Fällung; b. mit Chlorkalk: tiefviolette, sich schnell verändernde Färbung. (A. **255**. 257—75. 21/12. [15/9.] 89. Straſsburg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

**Gibson Dyson**, *Salicylaldehyd und Bernsteinsäure.* (Siehe R. FITTIG **90**. I. 383.) Wird ein Gemisch von gleichen Molekülen Salicylaldehyd, bernsteinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid etwa 40 Stdn. auf 140° am besten in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, so erhält man in durchaus anders als bei den einfachen Aldehyden verlaufender Rk., indem 2 Mol. Salicylaldehyd und ein Molekül Bernsteinsäure aufeinander einwirken:

$$[2C_7H_6O_2 + C_4H_6O_4 = C_{18}H_{10}O_4 + 4H_2O],$$

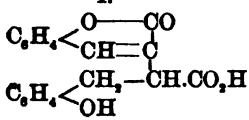
*Dicumarin:*



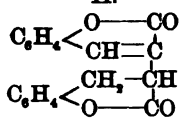
(F. über 330°, hellgelbe Nadeln, farblos nach dem Auflösen in heiſser Natronlauge und Ausfällen mit Salzsäure, sehr indifferent, unl. in W., A., Ä. und Bzl., wl. in Chlf., l. in Eisessig). Beim Schmelzen

mit Kali liefert es Salicylsäure, Natriumamalgam reduziert dasselbe in alkal. Lg. zunächst zu *Hydrodicumarinsäure* I. [Nadeln aus A., unl. in Chlf. u. Bzl., ll. in A., spaltet sich bei 130° in W. und *Hydrodicumarin* II. (F. 256°, sublimiert in Nadeln, cumarinartiger Geruch)], bei weiterer Einw. des Natriumamalgams in der Wärme entsteht schliefslich *Tetrahydrodicumarsäure* III. (farblose Krystalle, wl. in W., unl. in Chlf., ll. in A.), welche zweibasisch ist und beim Erhitzen über 100° unter Abspaltung von W. ihr Anhydrid, das *Tetrahydrodicumarin* IV. (F. 222—224°, farblose Nadeln) liefert.

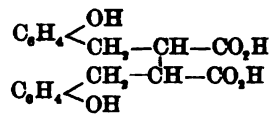
I.



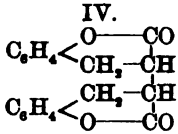
II.



III.

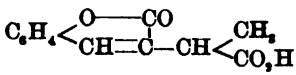


IV.



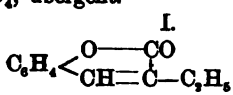
Zu bemerken ist noch, dafs die von ZWENGER (A. Supplbd. **8.** 32) beschriebene, aus Cumarin mittels Natriumamalgam erhaltene Hydrocumarinsäure von der Tetrahydrodicumarsäure (s. o.) verschieden zu sein scheint, während die Anhydride beider Säuren identisch sind. (A. **255.** 275—84. 21/12. [15/9.] 89. Strafsburg. Univ.-Lab.) WACHTER.

**Henry C. Brown,** *Salicylaldehyd und Brenzweinsäure.* (Siehe R. FITTIG **90.** I. 383.) Beim Erhitzen gleicher Moleküle von Salicylaldehyd, brenzweinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid 20—30 Stdn. auf 120° entstehen: 1. *Cumarinpropionsäure:*

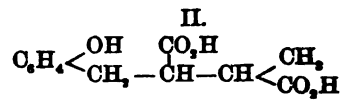


(F. 171°, farblose Blätter, wl. in kaltem W., Ä., ll. in Chlf.), eine einbasische Säure, welche keine $\gamma$-Laktonsäure ist und nach der Gleichung $C_7H_6O_2 + C_5H_8O_4 = C_{12}H_{10}O_4 + 2H_2O$ gebildet wird. Bei der trockenen Destillation spaltet sich diese Säure glatt in Kohlensäure und *Äthylcumarin* I. (F. 70—71°, Krystalle, fast unl. in W., ll. in A., Cumaringeruch), identisch mit dem Butyrocumarin PERKIN's, durch Natriumamalgam wird dieselbe in die zweibasische Oxysäure, die *o-Oxyphenyldimethylbernsteinsäure* II. (F. 145—150°, farblose Krystalle, ll. in W., Ä., A., Chlf., wl. in $CS_2$ und Bzl.) verwandelt, welche beim F., bez. schon bei 120° in ihr Anhydrid, $C_{12}H_{12}O_4$, übergeht.

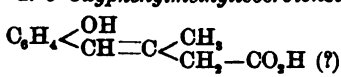
I.



II.



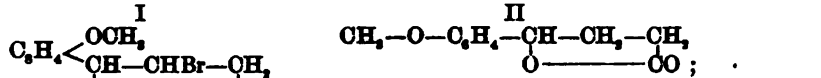
2. *o-Oxyphenylmethylisocrotonsäure*:



(F. 73°, glänzende Blätter, ll. in Chlf., Bzl., l. in $CS_2$, fast unl. in Lg.), welche aus gleichen Molekülen Aldehyd und Brenzweinsäure nach folgender Gleichung gebildet wurde: $C_7H_6O_2 + C_5H_8O_4 = C_{11}H_{12}O_3 + CO_2 + H_2O$. Dieselbe zerfliefst beim Übergiefsen mit W. zu einem farblosen Öle, giebt zum Teil gut krystallisierende Salze, z. B. $(C_{11}H_{11}O_3)_2Ba + 4H_2O$ (Nadeln), und verbindet sich weder mit Wasserstoff, noch mit Bromwasserstoff zu Additionsdrodukten. (A. **255.** 285—92. 21/12. [15/9.] 89. Strafsb. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

**Johannes Politis,** *Anisaldehyd und Bernsteinsäure.* (Siehe R. FITTIG, **90.** I. 383). Beim Erhitzen eines Gemisches gleicher Moleküle von Anisaldehyd, bernsteinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid 30—40 Stunden auf 120° erhält man folgende Körper: 1. *Anisylisokrotonsäure*: $CH_3O-C_6H_4-CH{=}CH-CH_2-CO_2H$, (F. 106,5°, farblose Blätter aus W., ll. in kochendem W., Ä., A., Chlf.; wl. in $CS_2$). Die Säure ist der von PERKIN dargestellten p-Methyloxyphenylkrotonsäure, $CH_3-O-C_6H_4-CH{=}C(CH_3)(CO_2H)$, (Formel nach FITTIG, CONRAD u. BAEYER) isomer,

liefert gut krystallisierende Salze, z. B. $(C_{11}H_{11}O_3)_2Ba + 3H_2O$, (Blätter), verbindet sich nur äufserst schwierig mit Wasserstoff, liefert mit Bromwasserstoff eine sehr unbeständige Verb. und mit Brom (1 Mol.) die unbeständige Anisyldibrombuttersäure, $C_{11}H_{12}Br_2O_3$, welche nach dem Verdunsten des Lösungsmittels unter Bromwasserstoffentwickelung in das *Anisylbrombutyrolakton I* (F. 118,5°, monosymmetrische, glänzende Blättchen aus Eisessig) übergeht. Letzteres wird durch Natriumamalgam zu *Anisylbutyrolakton II* (F. 53,5°, Blättchen aus Ä.-Lg., resp. kochendem W., ll. in Ä., $CS_2$, Chlf.) reduziert, welches beim Kochen mit Basen Salze der Anisyloxybuttersäure liefert:



2. *Dianisylpentolsäure*: $\begin{matrix}CH_3—O—C_6H_4—CH=CH\\CH_3—O—C_6H_4—CH=C—CO_2H\end{matrix}$, (F. 160°, gelbe Nadeln aus Eisessig, unl. in W.; l. in A., Ä., Chlf. und Bzl.; wl. in $CS_2$), welche entweder aus 2 Mol. Anisaldehyd und 1 Mol. Bernsteinsäure oder durch nochmalige Kondensation des Aldehyds mit zuerst gebildeter Anisylisokrotonsäure entstanden ist: $2C_8H_8O_2 + C_4H_6O_4 = C_{19}H_{18}O_4 + 2H_2O + CO_2$ oder $C_8H_8O_2 + C_{11}H_{12}O_3 = C_{19}H_{18}O_4 + H_2O$. Die Dianisylpentolsäure ist einbasisch, giebt mit Brom das Lakton $C_{19}H_{17}Br_2O_4$, (F. 140°, farblose Krystalle) und wird durch Natriumamalgam zu *Dianisylpentylensäure*, $CH_3—O—C_6H_4—CH=CH—CH(CH_2.C_6H_4OCH_3)(CO_2H)$, (F. 111°, farblose Nadeln aus $CS_2$), reduziert. Brom wirkt auf letztere so ein, dafs zunächst die unbeständige Dianisyldibromvaleriansäure entsteht, welche unter Bromwasserstoffentw. in das *Dianisylbrompentalakton*, $CH_3O—C_6H_4—\underset{\displaystyle O}{CH}—CHBr—\underset{\displaystyle CO}{CH}—CH_2—C_6H_4—OCH_3$, (F. 136°, seideglänzende Nadeln aus Eisessig), übergeführt wird. Durch Einw. von Natriumamalgam auf die Eisessiglg. dieses Laktons wird Brom durch Wasserstoff ersetzt, und so das *Dianisylpentalakton*, $C_{19}H_{20}O_4$, (F. 83°, Prismen aus Eisessig), welches seinerseits beim Kochen mit Basen Salze der Dianisyloxyvaleriansäure liefert, erhalten; 3. *Dianisyltetrylen*, $CH_3O—C_6H_4—CH=CH—CH=CH—C_6H_4—OCH_3$, (F. 225°, eine klare Schmelze erst bei 235—238°, farblose, violett fluoreszierende Krystalle, fast unl. in W., A., Ä.; l. in Eisessig, Chlf. u. Bzl.). Dieser Körper liefert beim Kochen mit Kaliumpermanganat *Anissäure*, (F. 182°), mit Brom das Dianisyltetrylentetrabromid, $C_{18}H_{18}Br_4O_2$, und spricht für die angenommene Formel seine Bildung aus der Dianisylpentolsäure, $C_{19}H_{18}O_4$, durch Abspaltung von 1 Mol. $CO_2$. (A. **255**. 293—309. 21/12. [15/9.] 89. Strafsburg. Chem. Univ.-Lab. WACHTER.

**R. F. Klimenko** und **Buchstab**, *Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Citronensäure und Aconitsäure.* Es entstehen hierbei Chloride, die mit A. die entsprechenden Ä. der Citronensäure u. Aconitsäure geben. Aufserdem teilt KLIMENKO mit, dafs er beim Eindampfen einer Lg. von Hydracrylsäure mit HCl Paracrylsäure $C_3H_4O_2$ erhalten habe, aus welcher dann weitere Derivate gewonnen wurden. (8. Kongrefs russ. Naturf. u. Ärzte in Petersburg. 4./16. Jan.; ChZ. **14**. 145. 1/2.) SACHSSE.

**S. Krapirvin** und **N. Zelinsky**, *Über die Dampfdichte des Äthylisocyanursäureesters bei verschiedenen Temperaturen.* Die Bedingungen des Überganges von Isocyanursäureestern in Isocyansäureester sind noch gar nicht untersucht. Vff. studierten daher zunächst das Verhalten des Äthylisocyanursäureesters bei hohen Temperaturen, bezw. die DD. desselben bei versch. hohen Temperaturen sowohl nach HOFMANN's Methode im Anilin und Nitrobenzoldampfe, als auch nach DUMAS' Methode, wobei kleine Ballons von etwa 40—50 ccm zur Anwendung kamen u. das Quecksilber gewogen wurde, u. endlich auch nach dem MEYER'schen Verdrängungsverfahren im Schwefel- und Fünffachschwefelphosphordampfe. Es zeigte sich dabei,

daſs der Ester selbst bei hohen Temperaturen beständig ist, und erst bei längerem Erhitzen des Dampfes auf 518° die Umwandlung der polymeren Verb. in Isocyansäureester beginnt und mit der weiteren Dauer des Erhitzens allmählich fortschreitet. (Ž. **21**. I. 66—73. Odessa. Univ.-Lab.) JANEČEK.

**L. Crismer**, *Verbindungen von Hydroxylamin mit Metallchloriden.* Vf. erwärmte Zink in einer wss. Lsg. von salzsaurem Hydroxylamin einige Stunden auf dem Wasserbade, wobei sich ein Teil des Metalles unter sehr schwacher Gasentwickelung auflöste. Das Gas explodierte nicht mit Sauerstoff. Nach dem Filtrieren und Konzentrieren der Fl. erhält man Krystalle von der Formel $ZnCl_2.2NH_2OH$. Besser erhält man dasselbe Salz, wenn man eine wss. Lsg. des salzsauren Hydroxylamins mit $ZnSO_4$ und $BaCO_3$, oder mit ZnO oder $ZnCO_3$ behandelt, oder eine alkol. Lsg. von $NH_2OH$ mit $ZnCl_2$. Die Ausbeute ist in dem letzten Falle nahezu die theoretische. Das *Zinkchloriddihydroxylamin* ist wenig löslich in kaltem Wasser, leichter l. in h. W., swl. in A. und organischen Lösungsmitteln. Beim Erhitzen zers. sich das Salz, und es bleibt Zinkchlorid zurück. Auf ganz ähnliche Weise erhält man auch das *Kadmiumchloriddihydroxylamin*, $CdCl_2.2NH_2OH$, das dem Zinksalz auch in bezug auf Löslichkeitsverhältnisse sehr ähnlich, aber in der Wärme beständiger ist als dieses. Längere Zeit auf 130—135° erhitzt, findet nur ein Verlust von 3,8% statt.



Vf. nimmt in dem Rückstande eine Verb. von der nebenstehenden Formel an. Ein dem vorigen Salze ganz ähnlich zusammengesetztes *Barytsalz*, $BaCl_2.2NH_2OH$, erhält man durch Einw. von $BaCO_3$ auf eine wss. Lsg. von salzsaurem Hydroxylamin. Andere Metallchloride, wie die von Ca, Mg, Fe, Co, geben nur amorphe Prodd., die zum Teil bloſse Gemenge sind. Vf. zeigt nun an einigen Beispielen, daſs die Anwendung von $ZnCl_2.2NH_2OH$ bei der Darst. von Aldoximen u. von Hydroxamsäuren von Nutzen sein kann. Mischt man Aceton mit dieser Verb., so entsteht eine lebhafte Rk., so daſs man abkühlen muſs, und nach einigen Sekunden krystallisiert Acetoxim, ebenso läſst sich Camphoroxim sehr leicht mit einer Ausbeute von 92% gewinnen. Benzoylchlorid reagiert lebhaft auf $ZnCl_2NH_2OH$. Mischt man dieselbe Substanz mit Essigsäureanhydrid, so entsteht unter lebhafter Wärmeentwickelung eine weiche M., welche wahrscheinlich die Acethydroxamsäure von HOFFMANN (**89**. II. 1047) enthält. Reine Essigsäure giebt mit $ZnCl_2.2NH_2OH$ ein Prod., welches alle qualitativen Rkk. der Acethydroxamsäure zeigt. (BPar. [3.] **3**. 114—21. 5/2.) SA.

**Ad. Claus** und **O. Welzel**, *Über die Sulfosäuren des normalen Propylbenzols.* Bei Sulfonierung von normalem Propylbenzol erhielten PATERNÒ und SPICA 1877 zwei Sulfosäuren, deren Darst. Vff. wiederholten um Oxydationsversuche damit anzustellen. Von den beiden Säuren entsteht bei niederer Temperatur fast ausschlieſslich die $\alpha$-Säure, in geringer Menge aber auch $\beta$-Säure, und der Gehalt an dieser nimmt mit der Reaktionstemperatur zu; doch bilden sich auch im besten Falle, wenn die Sulfonierung unter Erwärmen auf dem Wasserbade verläuft, und wenn das Sulfonierungsprod. nach beendigter Rk. noch einige Tage auf dem Wasserbade digeriert wird, nur 10% an $\beta$-Säure. Die Trennung beider Säuren gelingt am besten mittels der Nickelsalze, von denen das der $\beta$-Säure leichter l. ist. Eine rohe Trennung kann man auch mit den freien Säuren durch Krystallisation vornehmen; auch hier ist die $\beta$-Verbindung leichter löslich.

Die $\alpha$-Säure ist *Propylbenzol-o-sulfosäure*, sie krystallisiert aus verd. $H_2SO_4$ in Nadeln mit 1 Mol. W., zerflieſst an der Luft, ist unl. in Ä., Chlf. etc. Ihr Nickelsalz hat 1 Mol. W., das Sulfonchlorid ist ein in A., Chlf. und A. ll. Öl, das noch nicht fest erhalten wurde, das Propylbenzol-o-sulfamid, $C_6H_4.C_3H_7.SO_2NH_2$, hat F. 104,5—105° (unkorr.). Bei Oxydation mit Permanganat tritt unter den verschiedensten Bedingungen immer völliger Zerfall in $H_2SO_4$, W. und $CO_2$ auf, ohne daſs sich eine

andere organische Säure bildet. Wendet man ungenügende Mengen Permanganat an, so werden diesen entsprechende Mengen der Säure zers., der Rest bleibt unverändert. Bei Behandlung mit Brom tauscht ein Teil der Säure seinen Sulfonrest gegen Brom aus, und es entsteht Brompropylbenzol, ein Öl, das bei 222° und durch $HNO_3$ zu o-Brombenzoësäure, F. 147°, siedet und demnach *o-Brompropylbenzol* ist. Dadurch ist auch die o-Stellung für die $\alpha$-Säure bewiesen. In einem anderen Teil der $\alpha$-Säure wird Wasserstoff durch Brom ersetzt und es bildet sich ein Gemich von zwei isomeren Brompropylbenzolsulfosäuren, deren Barytsalze mit $H_2SO_4$ und Wasserdampf zerlegt in die entsprechenden Brombenzoësäuren übergingen. Der Hauptmenge nach war Brom in die Propylbenzolsulfosäure in p-Stellung zum Propylrest, zum kleineren Teil in o-Stellung eingetreten.

Die $\beta$-Propylbenzolsulfosäure zerfließt an der Luft, und alle Salze sind leichter l. als die der $\alpha$-Säure. Das Sulfamid hat F. 109—110° (unkorr.). Durch Brom wird ein Teil der Säure in das bei 220° sd. *p-Brompropylbenzol* übergeführt, das durch $HNO_3$ zu der bei 251° sd. p-Brombenzoësäure oxydiert wird. Die $\beta$-Säure ist demnach eine p-Verb. Neben p-Brompropylbenzol entsteht bei der Bromierung *o-Brompropylbenzol-p-sulfosäure*, die bei Zerlegung mit überhitztem Wasserdampf ein Brompropylbenzol lieferte, welches durch Oxydation mit $HNO_3$ in o-Brombenzoësäure, F. 147°, überging. Bei Oxydation der *Propylbenzol-p-sulfosäure* mit Permanganat entsteht immer nur p-Sulfobenzoësäure; es gelang nicht, Oxyisopropyl-p-sulfosäure zu erhalten. (Jpr. [2.] **41**. 152—58. Freiburg i. Br.) BODLÄNDER.

**Th. Zincke** und **O. Kegel**, *Über die Einwirkung von Chlor auf Phloroglucin.* Die Vff. zeigten vor einiger Zeit (**89**. II. 363), daſs aus Chlor und Phloroglucin, zunächst Trichlorphloroglucin, $\begin{matrix}CCl:COH.COl\\COH:CCl.COH\end{matrix}$, dann als Endprod. das Hexachlortriketon, $\begin{matrix}CCl_2.CO.CCl_2\\CO.CCl_2.CO\end{matrix}$, entsteht, letzteres wurde durch W. in $CO_2$, $CHCl_2.COOH$ und $CHCl_2.CO.CHCl_2$ gespalten. Auch durch erneute Verss. ist es nicht möglich gewesen, die bei dieser Spaltung vermuteten Zwischenprodd., nämlich: $CCl_2H.CO.CCl_2.CO.CCl_2.COOH$ und: $Cl_2H.CO.CCl_2.CO.CCl_2H$ nachzuweisen, trotzdem nur durch feuchte Luft zersetzt wurde. Läſst man aber mit dem Wasser noch Cl oder Br einwirken, so erhält man unter $CO_2$ Abspalt. entweder Oktochlor- oder Hexachlordibromacetylaceton:

$$CCl_3.CO.CCl_2.CO.CCl_3 \quad \text{oder} \quad CCl_2Br.CO.CCl_2.CO.CCl_2Br.$$

Die Bild. wird, wenn Halogen + Wasser als Halogenoxyl, z. B. ClOH (nach $Cl_2 + H_2O = 2ClOH$) betrachtet wird, durch folgende Gleichungen verständlich:

$$\begin{matrix}CO.CCl_2.CO\\CCl_2.CO.CCl_2\end{matrix} + \begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix} = \begin{matrix}CO.CCl_2.COOH\\CCl_2.CO.CCl_3\end{matrix}.$$

II $$\begin{matrix}CO.CCl_2.COOH\\CCl_2.CO.CCl_3\end{matrix} + ClOH = \begin{matrix}CO.CCl_2.\\CCl_2.CO.CCl_3\end{matrix} + OHCOOH.$$

Die Verbb. sind bei gelinder Wärme gegen W. beständig, aber wahrscheinlich nur, weil sie darin nicht l. sind. Bei höherer Temperatur werden sie durch W. zersetzt, ferner durch k. A., konz. Alkali, $NH_3$, Anilin, und zwar entsteht im wesentlichen ein Halogenaceton und Halogenessigsäure, die unter Umständen sofort weiter verändert werden, doch entstehen auch 2 Mol. Halogenessigsäuren und ein Halogenmethan. $NH_3$ z. B. bildet aus Hexachlordibromacetonylaceton Dichlorbromacetamid und Methylenchlorid:

$$\begin{matrix}CCl_2Br.CO\\CCl_2Br.CO\end{matrix}>CCl_2 + 2NH_3 = 2Cl_2Br.CO.NH_2 + CH_2Cl_2,$$

während derselbe Körper mit W. nach:

$$\begin{matrix}CCl_2Br.CO.Cl_2\\CCl_2Br.CO\end{matrix}\!\!\rangle + 2H_2O = CCl_2Br.CO.CCl_2H + CCl_2Br.COOH =$$
$$CCl_2Br.CO.CCl_2H + CCl_2BrH + CO_2 \text{ zerfällt.}$$

Früher (a. a. O.) wurde bereits der Zers. des Hexachlortriketohexans durch Äthyl-A. gedacht. Diese Rk. ist noch nicht ganz aufgeklärt; Methylalkohol wirkt merkwürdigerweise anders, und zwar im wesentlichen nach:

$$\begin{matrix}OC.CCl_2.CO\\Cl_2C.CO.CCl_2\end{matrix} + 2\,\begin{matrix}CH_3.O\\H\end{matrix} = CH_3O.OC.CCl_2.COOCH_3 + HCl_2C.CO.CCl_2H.$$

Ammon bildet nach:

$$\begin{matrix}CCl_2.CO.CCl_2\\CO.CCl_2.CO\end{matrix} + 3NH_3 = 3\,\begin{matrix}CCl_2H\\CO.NH_2\end{matrix}$$

glatt Dichloracetamid, Anilin weniger glatt Dichloracetanilid neben etwas Monochloracetanilid, Alkali läfst nicht glatt Dichloressigsäure entstehen, wahrscheinlich erfolgt zunächst Spaltung wie durch W., also in Tetrachloraceton und Chlf., und ersteres wird weiter in Dichloressigsäure und Methylenchlorid zerlegt. $PCl_5$ erzeugt Perchlorbenzol.

I. *Hexachlordibromacetylaceton*, $CCl_2Br.CO.CCl_2.CO.CCl_2Br$, aus dem Triketon in 1 Teil Eg. mit $1^1/_2$ Teil Br, nach Zufügung von 50—60 Teilen Eiswasser, Nadeln aus PAe. oder einem Gemisch von $HNO_3$ und Essigsäure, F. 57—58°, $K_{25-30°}$ 200—201°, sll. Daraus wurde erhalten: 1. durch W. *Tetrachlorbromaceton*, $CCl_2Br.CO.CCl_2H$, fl., wl. in W., $K_{20°}$, 112—114°, $D^{15}$. 1,9582, und Dichlorbrommethan, K. 89°, welches schon bekannt ist; 2. durch $NH_3$ Dichloracetamid; 3. durch Anilin wesentlich Dichloracetanilid.

II. *Oktochloracetylaceton*, $CCl_2.CO.Cl_2.CO.CCl_2$, Nadeln oder Prismen aus PAe., F. 42—43°, $K_{20-22°}$, 165—168°, $NH_3$ bildet Trichloracetamid, F. 141°, nicht 135—136°.

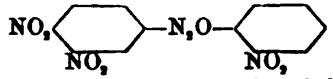
III. Aus Anilin und dem Triketon entsteht, wie schon bemerkt, *Monochloracetanilid* (Nadeln aus h. Bzn. oder W., F. 134°, nichtl.), es findet also Reduktion statt wie bei der Einwirk. von Anilin auf Chloralacetylcyanid, wo auch diese beiden Anilide entstehen.

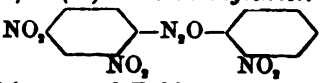
IV. *Dichlormalonsäureamid*, $CCl_2<\begin{matrix}CONH_2\\CONH_2\end{matrix}$, anscheinend rhomb. Tafeln, aus h. W. oder h. A., F. 203°, wl. in Ä., Bzl., Bzn., aus dem durch Methylalkohol u. dem Triketon entstehenden, aber nicht rein zu erhaltenden Dichlormalonsäuremethylester; ferner durch langsames Chlorieren von Malonylamid in der Kälte.

V. Äthylalkohol bildet aus dem Triketon Tetrachloraceton, Dichloressigester und eine Verbindung ($C_7H_8ClO$). Diese könnte $\begin{matrix}CHCl_2.CCl_2.COOC_2H_5\\OH\quad OC_2H_5\end{matrix}$ sein, so dafs also ein Additionsprod. von Dichloracetyldichloressigester mit A. vorliegt. Molekulargewichtsbestimmung nach RAOULT in Eg. ergab im Mittel 265, was zufälligerweise für Dichloracetdichloressigester (268) stimmt. Vielleicht spaltet die Verb. in Eg. teilweise A. ab, so dafs dadurch die zu niedrig gefundene Zahl 265 statt 311 sich erklärt. Selbstverständlich müfste, wenn aller Alkohol abgespalten wäre, das halbe Molekulargewicht gefunden werden, da die im Eg. gelöste Molekülzahl dann doppelt so grofs wäre. Mit KHO giebt die Verbindung Dichloressigsäure, mit $NH_3$ Dichloracetamid, mit Anilin Dichloracetanilid, was für die Vermutung spricht. $PCl_5$ bildet nicht rein erhaltene chlorreichere Verbb., welche durch Anilin oder Ammon nicht mehr gespalten werden. (B. **23**. 230—48. 10/2. [29/1.] Marburg. Univ.-Lab.) WAGNER.

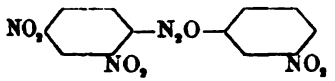
**Heinrich Klinger** und **Johann Zuurdeeg**, *Über Trinitroazoxy- und Trinitroazobenzole.* Von den 24 Trinitroazoxybenzolen, $(C_{12}H_7(NO_2)_3N_2O$, welche theoretisch möglich sind, ist nur das von G. A. SCHMIDT beschriebene, vom F. 152° bekannt,

welches nach PETRIEW auch durch Einw. konzentrierter Salpetersäure auf Azobenzol entsteht u. eigentümliche Oxydationsprodd. liefert. Diese von SCHMIDT u. PETRIEW gemachten Angaben erwiesen sich nach den Unterss. der Vff. als unrichtig, indem dieselben zunächst nachwiesen, daſs der bei der Nitrierung von Azoxybenzol (20 g) mit einem Gemisch von Salpetersäure (200 g), (D. 1,50) und Schwefelsäure (100 g), (D. 1,8) genau nach der SCHMIDT'schen Vorschrift erhaltene, den Schwefelblumen täuschend ähnliche Körper (F. 150—155°), ein Gemenge verschiedener nitrierter Azoxybenzole ist, von welchen folgende zwei Trinitroazoxybenzole durch fraktionierte Krystallisation isoliert werden konnten: 1. *Weiſses (o-)Trinitroazoxybenzol:*

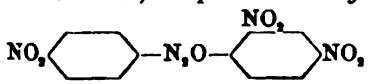


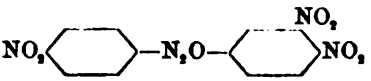
oder



(F. 187—188°, asymmetrische, fast farblose Prismen und Tafeln aus Aceton, wl. in Ä., Lg. u. A., l. in h. Chlf., Eisessig, Aceton, Nitrobenzol, h. Salpetersäure, unl. in W.); 2. *gelbes (m-)Trinitroazoxybenzol:* (F. 175—176°, schwefelgelbe, flächenreiche Prismen des asymmetrischen Systems, Löslichkeitsverhältnisse wie bei der o-Verb.). Beim Erhitzen sowohl der o-, als auch m-Verb. mit Salpeter- und Chromsäure, entstehen Gemische




verschiedener Nitrophenole, über welche später berichtet werden wird. Bei teilweiser Reduktion mittels Zinnchlorür in essigsaurer Lsg. lieferte die o-Verb. (F. 187—188°): a. o-Trinitroazobenzol, $C_6H_2(NO_2)_2—N_2—C_6H_4(NO_2)$, (F. 220°, gelbe Nadeln), sehr beständig gegen Oxydationsmittel; b. o-Nitranilin, (F. 70—71°, gelbe Nadeln); c. amorphe, rotbraune Substanzen; bei vollständiger Reduktion mit Zinn und Salzsäure hingegen wurde wahrscheinlich ein Gemisch von salzsaurem Triamido- und o-Diamidobenzol erhalten, woraus sich ergiebt, daſs in dem weiſsen Trinitroazoxybenzol die Nitrogruppen auf beide Benzolkerne verteilt sind. Die teilweise Reduktion der isomeren gelben Verbindung (F. 175—176°) führte zu dem m-Trinitroazobenzol, $C_{12}H_7N_5O_6$, (F. 172—173°, rote Nadeln und Tafeln, wird durch energische Oxydation wieder in die Muttersubstanz zurückverwandelt), neben welchem noch rotbraune Körper und m-Nitranilin (F. 114°, gelbe Nadeln) gebildet wurden, so daſs folglich m-Trinitroazoxybenzol vorlag. Bei der vollständigen Reduktion wurde dasselbe Resultat wie bei der o-Verb. erhalten. — Das Trinitroazoxybenzol PETRIEW's, erhalten durch Behandeln von Azobenzol mit Salpetersäure, erwies sich nach Vff. ebenfalls als ein Gemenge, dessen Hauptbestandteile die o- u. m-Verbb. (s. o.) waren. — Da sowohl aus dem o-, als auch aus dem p-Mononitroazoxybenzol die beiden neuen Trinitroazoxybenzole durch weitere Nitrierung entstehen, so ist für die m-Trinitroverb. obige Konstitution festgestellt, während für die o-Verb. noch zwischen den zwei Formeln (s. o.) entschieden werden muſs; auch aus dem p-Mononitroazobenzol werden mittels Salpetersäure neben in Ä. ll. Substanzen, entgegen den Angaben von JANOVSKY, das o-Trinitroazoxybenzol neben geringen Mengen der isomeren m-Verb. erhalten. — Ein drittes neues, das *p-Trinitroazoxybenzol:*



oder


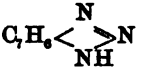

(F. 136—137°, der m-Verb. ähnliche Krystalle, asymmetrisch, leichter l. als die beiden anderen isomeren) erhielten Vff. entgegen den Angaben JANOVSKY's durch Behandeln von p-Dinitroazobenzol (F. 216—220°) mit rauchender Salpetersäure (D. 1,51). Schlieſslich sei noch bemerkt, daſs andere, vielleicht in der äth. Lsg. befindliche Isomere nicht untersucht wurden. (A. **255**. 310—38. 21/12. [20/10.] 89. Bonn. Chemisches Univ.-Lab.) WACHTER.

**Th. Zincke** und **C. Campbell**, *Über Azimidoverbindungen.* (Dritte Mitteilung.)

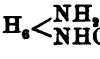
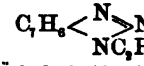
(Siehe **89.** I. 318.) Bei erneuten Versuchen zur Aufklärung der Konstitution der eigentlichen Azimide — entstehend durch Einw. salpetriger Säure auf Orthodiamine — und der Beziehungen der Oxydationsprodukte der o-Amidoazoverbb., resp. der Zersetzungsprodd. der Diazoimide dieser Azoverbb. zu den eigentlichen Azimiden gelang es den Vff., vom $\alpha$-Amido-$\beta$-naphtylphenylamin, $C_{10}H_6(NH_2)^\alpha.(NHC_6H_5)^\beta$ aus zu einem tertiären Azimid zu kommen, welches von dem isomeren Oxydationsprod. aus Benzolazo-$\beta$-naphtylamin, $C_{10}H_6(NH_2)^\beta(N{=}NC_6H_5)^\alpha$, durchaus verschieden ist. Es handelt sich daher hier um zwei isomere Reihen von Verbb., welche man als *Azimide* und *Pseudoazimide* unterscheiden kann und von welchen die ersteren die Gruppe I. (entgegen GRIESS), die letzteren die Gruppe II. enthalten:

I.

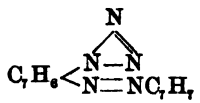
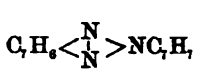
II.

liefert 

o-Diamidotoluol — Azimidotoluol.

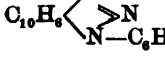
 liefert 

o-Äthyldiamidotoluol — Äthylazimidotoluol.

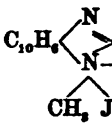
und  liefern 

o-Amidoazotoluol — o-Diazoimid-azotoluol — Pseudo-azimidotoluol.

Die Azimide tauschen das an Stickstoff gebundene Wasserstoffatom gegen Metallatome, Säureradikale und Alkyle aus, addieren ohne Schwierigkeit Jodalkyle und sind gewissermafsen sekundäre Basen, welche leicht in tertiäre Basen und weiter in Ammoniumverbb. übergeführt werden können. Die mit den tertiären Azimiden isomeren Pseudoazimide zeigen dagegen keinen basischen Charakter und verhalten sich nicht wie tertiäre Basen. Hinsichtlich des $\alpha$-Amido-$\beta$-naphtylphenylamins wirkt salpetrige Säure auf dasselbe verschieden, je nachdem man die Base in freiem Zustande oder als salzsaures Salz, bez. bei Überschufs von Salzsäure anwendet, oder je nachdem man gasförmige salpetrige Säure, Natriumnitrit oder Amylnitrit einwirken läfst.

Man erhält nämlich einen chlorhaltigen Körper bei Anwendung von salzsaurem Salz, Eisessig, Natriumnitrit und Salzsäure oder von salzsaurem Salz, Amylnitrit und Eisessig, während das Azimid aus dem salzsauren Salz, Eisessig und Natriumnitrit oder aus der freien Base, Eisessig und Natriumnitrit, resp. Amylnitrit resultiert. Bringt man gasförmige, aus $As_2O_3$ und Salpetersäure dargestellte salpetrige Säure, welche ein Gemenge von $N_2O_3$ und $N_2O_4$ ist, zur Anwendung, so erhält man einen Körper von der Zus. $C_{16}H_{10}N_4O_2$, wahrscheinlicher $C_{16}H_8N_4O_2$, der, wenn die zweite Formel richtig ist, das Dinitrosoderivat des Azins, $C_{10}H_6N_2C_6H_4$, darstellt. — Beschreibung der dargestellten Verbindungen. 1. *Phenylazimidonaphtalin:*  (F. 149—150°, weifse Nadeln aus A., Prismen aus Eisessig, wl. in W.). Dieser Körper besitzt kaum noch basische Eigenschaften, wird aus $\alpha$-Amido-$\beta$-naphtylphenylamin mittels Natriumnitrit, bezw. Amylnitrit und Eisessig (s. o.) erhalten und lieferte folgende Derivate.

a. *Methylphenylnaphtalinazammoniumjodid*:



(F. 196° unter Abspaltung von Jodmethyl, fast farblose Nadeln aus verd. A.), mittels Jodmethyl. Dasselbe liefert $\alpha$. mit h. Jodlösung ein Perjodid (F. 127°, rotbraune Nadeln); $\beta$. das Azammoniumchlorid, $C_{10}H_6N_2.C_6H_5.CH_3Cl$ (F. 183° unter Zers., weifse Nadeln), aus dem Jodid mittels Chlorsilber; $\gamma$. das Azammoniumhydroxyd, $C_{10}H_6N_2.C_6H_5.CH_3OH$, nur in Lsg. erhalten, stark alk., macht Ammoniak frei, schmeckt intensiv bitter. b. *Äthylphenylnaphtalinazammoniumjodid*, $C_{10}H_6N_2.C_6H_5.C_2H_5J$ (F. 192° u. Zers., fast farblose Nadeln), mittels Jodäthyl. Von diesem leiten sich u. a. ab $\alpha$. das Perjodid (F. 113°, braune Blättchen) und $\beta$. das Azammoniumchlorid, $C_{10}H_6N_2.C_6H_5.C_2H_5Cl$ (F. 212° unter Zers.).

2. Der Körper $C_{16}H_8N_4O_2$, resp. $C_{16}H_{10}N_4O_2$ (F. 207—208°, goldgelbe Nadeln, wl. in h. A., ll. in h. Eisessig und Bzl.) dargestellt durch Einw. gasförmiger salpetriger Säure auf $\alpha$-Amido-$\beta$-naphtylphenylamin (s. o.). Das Reduktionsprod., $C_{16}H_{12}N_4$ (F. 193—194°, weifse Nadeln oder Blättchen), dieses Körpers giebt u. a. eine Monoacetyl- und Diacetylverbindung und eine Verb. mit Benzaldehyd, aus welcher sich die Base beim Kochen mit W. wieder abscheidet.

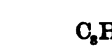
3. *Pseudophenylazimidonaphtalin*, $C_{10}H_6<\overset{N}{\underset{N}{>}}N.C_6H_5$ (F. 107—108°, weifse Nadeln aus A.), erhalten durch Oxydation des Benzolazo-$\beta$-naphtylamins nach der Methode von ZINCKE (B. **18**. 3136). Dieser Körper addiert nicht Jodalkyl, ist sehr indifferent und besitzt, wie eine nach der RAOULT'schen Methode ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung zeigte, obige Molekulargröfse, so dafs sich der Oxydationsvorgang bei seiner Bildung innerhalb des Moleküls der Amidoazoverbindung vollzieht — ein Vorgang, der leicht verstanden wird, wenn man annimmt, dafs die o-Amidoazoverbindungen auch als Hydrazimidoverbindungen zu reagieren vermögen. (A. **255**. 339—56. 21/12. [6/11.] 89. Marburg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

**Wl. Rodzko**, *Zur Geschichte der Derivate des Stilbens und Isostilbens.* Will man nicht nach WISLICENUS' Hypothese greifen, so ist die Konstitution des $\beta$-Dichlortolans schwierig zu erschliefsen. Indessen führt der bei einigen Verbb. der Stilbengruppe beobachtete leichte Übergang vom asymmetrischen zum symmetrischen Typus und umgekehrt zu dem Schlusse, dafs der $\beta$-Verb. die ihr zugeschriebene Konstitution $C_6H_5CCl{=}CClC_6H_5$ nicht zukommen könne, sondern dafs sie entweder ein Gemenge mehrerer Individuen oder das Derivat eines neuen isomeren Stilbens ist. Dies zu untersuchen, war der Zweck der vorliegenden, auf Anregung von M. D. LWOFF in Angriff genommenen, aber noch nicht zum Abschlusse gebrachten Unters. — *Einwirkung von HJ auf Diphenyldichloräthylen.* Dieser Vers. hatte den Zweck, über die Konstitution dieser Verbindung als $(C_6H_5)_2C{=}CCl_2$ Klarheit zu verschaffen. GOLDSCHMIED gelang es nicht, die Reduktion mit HJ zu erzielen; sie gelingt indes leicht, wenn man 2 g Diphenyldichloräthylen mit 25—30 ccm bei 0° gesättigter HJ-Säure und rotem Phosphor 20 Stunden lang auf 170—190° erhitzt. Dabei schied sich an der Oberfläche eine krystallisierte, mit einem Öle (Diphenyläthan?) getränkte M. aus, die sich bald als *Dibenzyl*, $C_6H_5CH_2{-}CH_2C_6H_5$, erwies. — *Einwirkung von Chlor auf Tolan.* In der Absicht, reines $\alpha$-Dichlortolan darzustellen, sättigte Vf. eine Lsg. von Tolan in Chlf. bei 0° mit Chlor, erhielt dabei aber Tetrachlorbenzyl (F. 163°). — *Einwirkung von $PCl_5$ auf Benzoïn.* Gekühltem $PCl_5$ wurde in einer Retorte Benzoïn (1 Mol. Benzoïn auf etwas mehr als 2 Mol. $PCl_5$) zugefügt, worauf alsbald eine lebhafte Rk. unter Bildung von Chlorbenzil (F. 61—62°, K. 217° bei 20 mm) und wenig $\alpha$-Dichlortolan eintrat. Nachdem die Rk. durch Erwärmen beendet und das entstandene $PCl_3$ und $POCl_3$ durch Destillation entfernt war, wurde der Rückstand mit W. gewaschen, in Ä. gelöst, die Lsg verdunstet und die beiden Prodd. durch fraktionierte Krystallisation aus A. getrennt. Die Einw. von $PCl_5$ auf Benzoïn entspricht also zunächst der Gleichung:

$C_6H_5CH.OH—COC_6H_5 + 2PCl_5 = C_6H_5CCl_2—COC_6H_5 + PCl_3 + POCl_3 + 2HCl$.

Das $\alpha$-Dichlortolan kann dabei entweder Prod. der Abspaltung von HCl aus $C_6H_5CHCl—CCl_2C_6H_5$ sein oder Prod. des Zerfalles von $C_6H_5CCl_2—CCl_2C_6H_5$, entstanden bei der weiteren Einw. von $PCl_5$ auf Chlorobenzyl als Erstlingsprodukt. Erstere Deutung ist wahrscheinlicher. (Ž. **21**. I. 421—30. St. Petersburg. Prof. MENSCHUTKIN's Lab. a. d. Univ.) JANEČEK.

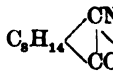
**P. Cazeneuve**, *Untersuchungen über die Konstitution des Nitrocamphers $\beta$ und des Chloronitrocamphers $\alpha$.* Vf. hat früher (**87**. 793) zwei Nitrocampher $\alpha$ und $\beta$ beschrieben, welche aus dem Chloronitrocampher $\alpha$ durch Reduktion mittels Zink, welches mit fein verteiltem Kupfer bedeckt ist, erhalten wurden. Der Nitrocampher $\alpha$, welcher die nebenstehende Formel hat:



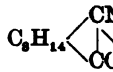
ist seitdem ebenso wie seine Salze ausführlich beschrieben worden. Der Nitrocampher $\beta$ bildet sich unter dem Einflusse des Zinkkupfers nur in geringen Mengen, und ist schwer zu reinigen. Es ist dagegen gelungen, denselben aus dem Chloronitrocampher $\alpha$ durch Einw. von Na auf die Toluollösung darzustellen. Dieser reine Nitrocampher $\beta$ schm. bei 83—84° und nicht, wie Vf. früher für das unreine Präparat gefunden, bei 97°. Ersteres ist derselbe F., den SCHIFF (**80**. 630) für einen Nitrocampher aus Bromnitrocampher durch Einw. von Kali erhalten hat. Wahrscheinlich sind also beide Nitrocampher identisch.

Der Nitrocampher $\beta$ giebt die Rk. von LIEBERMANN, der Nitrocampher $\alpha$ giebt die Rk. nicht. Ersterer giebt mit konz. Kali Kaliumnitrit u. verhält sich also mehr wie ein Nitroso- als wie ein Nitroprodukt. Andererseits scheint er sich wie ein Phenol zu verhalten. Die Einw. von Acetylchlorid, die blutrote Färbung mit Eisenchlorid unterstützen diese Auffassung. Der Nitrocampher $\beta$ scheint ein Hydroxynitrosocampher von beistehender Formel zu sein.

Es war somit anzunehmen, dafs der Chloronitrocampher $\alpha$ nicht ein wirkliches Chloronitroderivat, sondern vielmehr ein Chloroxynitrosocampher sein würde, welcher sein Cl durch die Einw. von Na in Toluollösung verliert. Diese Anschauung wird durch die Rkk. des Chloronitrocamphers $\alpha$ unterstützt. Diese Verb. giebt die blaue Färbung von LIEBERMANN mit Phenol und Schwefelsäure in ganz ausgezeichneter Weise, und mit Kali entsteht Kaliumnitrit. Der Chlornitrocampher $\alpha$ mufs demnach durch die nebenstehende Formel ausgedrückt werden. Die Annahme der Gruppierung COCl ist nicht unzulässig. Man kennt bereits das Hexachlorphenol von BENEDICT, $C_6H_5.OCl$, und die entsprechende Verb. $C_6H_5OBr$. Das Chlor und Br haben in diesen Gruppen eine viel gröfsere Unbeständigkeit als in dem Kerne. Bei der Einw. von Zink bildet sich aus dem Chloronitrocampher $\alpha$ zunächst der Hydroxynitrosocampher, dann durch molekulare Umlagerung ein wirklicher Nitrocampher:



und



(BPar. [3.] **2**. 706—10. 5/12. 89.) SACHSE.

**Th. Zincke** und **Thom. Cooksey**, *Über Tetrachlor-$\alpha$-diketohydronaphtalin und dessen Spaltungsprodukte: o-Trichloracrylbenzoësäure und Phtalylchloressigsäure.* Der von CLAUS beim Erhitzen von Dichlor-$\alpha$-naphtochinon, $C_{10}H_4Cl_2O_2$, mit Braunstein und Salzsäure erhaltene Körper $C_{10}H_4Cl_4O_2$ wurde als ein Hydrochinon, in welchem die beiden Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen durch Chlor ersetzt sind, betrachtet und erhielt daher den Namen Dichlor-$\alpha$-naphtochlorochinon. Da nun dieser Verbindung bei der Reduktion beide Chloratome wieder entzogen werden können, und das entstandene Dichlor-$\alpha$-naphtochinon durch weitere Reduktion in Hydro-

chinon übergeht und dieses Verhalten den von BENEDIKT (A. **199**. 127) dargestellten halogenreichen Derivaten der Phenole entspricht, so ist der Körper $C_{10}H_4Cl_4O_2$ wie letztere als ein Ketochlorid zu betrachten. Er ist ein Abkömmling des Hydronaphtalins I, und kommt ihm die Formel II zu, wie auch die isomere aus dem $\alpha$-Amido-$\beta$-naphtol gewonnene Verb. in gleicher Ableitung die Formel III erhält:

I. $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ |\\ CH_2-CH_2\end{matrix}$ II. $C_6H_4<\begin{matrix}CO-CCl_2\\ |\\ CO-CCl_2\end{matrix}$ III. $C_6H_4<\begin{matrix}CO-CO\\ |\\ CCl_2-CCl_2\end{matrix}$.

Die CLAUS'sche Verb. II. oder nach den Vff. das *Tetrachlor-α-diketohydronaphtalin* (F. 117°, wasserhelle Prismen, ll. in h. A., Bzl.), steht daher zwischen folgenden Verbindungen:

$C_6H_4<\begin{matrix}CO-CCl_2\\ |\\ CCl_2-CCl_2\end{matrix}$ und $C_6H_4<\begin{matrix}CO-CO\\ |\\ CO-CCl_2\end{matrix}$, was auch ihr Verhalten beweist, indem sowohl aus ihr als auch aus dem Hexachlorketohydronaphtalin beim Behandeln mit Alkali in alkoh. Lösung dieselbe *o-Trichloracrylbenzoësäure*, $HOCO-C_6H_4-CO-CCl=CCl_2$ (F. 126—127°, Nadeln oder farblose Prismen, l. in h. A. u. Ä.) erhalten wird. Letztere Säure liefert: 1. Beim Erhitzen (140—150°) mit W. eine chlorfreie Substanz (F. über 270°, braunrote Nadeln); 2. bei Einw. von Alkali: *Trichloräthylen* $C_2HCl_3$ und *Phtalsäure*; 3. bei Einw. von Anilin: *Phtalanil* $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>NC_6H_5$ (F. 203°, weifse Nadeln) als Hauptprod.; 4. bei Einw. von Chlor — beim Erhitzen (140°) mit Braunstein und Salzsäure, nicht beim Einleiten von Chlor in die Lsg. —: *o-Pentachlorpropionylbenzoësäure*, $HOCO-C_6H_4-CO-CCl_2-CCl_3$ (F. 185—186°, Prismen, l. in A., unl. in W.) und Perchloräthan, $C_2Cl_6$; 5. bei Einw. von konz. Schwefelsäure in der Kälte: *Phtalylchloressigsäure*:

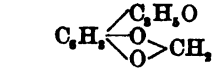
$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ >O\\ C=CCl-CO_2H\end{matrix}$ (F. 233—234°, erweicht schon bei 218°, glänzende Nadeln, ll. in A. und Eisessig, wl. in Aceton) in der Hauptmenge, ferner eine dieser *isomeren* Säure, $C_{10}H_5ClO_4$ (F. 215—216°, feine Nadeln, etwas leichter l. als die Phtalylchloressigsäure, sonst aber gleiches Verhalten) und *Monochloracetophenoncarbonsäure*, $HO.CO.C_6H_4.CO.CH_2Cl$ (F. 118—119°, farblose Nadeln, ll. in A., Ä., Bzl.). Die Phtalylchloressigsäure welche hierbei dadurch entsteht, daſs sich zunächst Benzoylchloressig-o-carbonsäure, $HOCO-C_6H_4-CO-CClH-CO_2H$ bildet, welche dann unter Wasserverlust in die Laktonsäure übergeht, liefert a. bei der Oxydation mit Salpetersäure (D. 1,4) *Phtalsäure*, so daſs nur zwei Seitenketten in derselben vorhanden sein können; b. beim Erwärmen in alkoh. Lsg. mit Anilin: das *Anilid* der *Chloracetophenoncarbonsäure*, $C_6H_5HNCO-C_6H_4-CO-CH_2Cl$ (F. 175—176°, farblose Krystalle, l. in A., unl. in W.), analog der Einw. von Anilin auf Phtalylessigsäure (MERTENS, B. **19**. 2373); c. beim Einleiten von Chlor in die in Eisessig suspendierte Säure: $\alpha$. bei gemäſsigter Einw. *Dichlormethylenphtalyl*:

$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ >O\\ C=CCl_2\end{matrix}$ (F. 128—129°, Nadeln, ll. in A., Bzl., bezw. kompakte Krystalle, schwerer l.), $\beta$. bei längerer Einw. in gröſserer Menge, jedoch auch in geringer Menge bei $\alpha$: *Tetrachlormethylphtalid*:

$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ >O\\ CCl-CCl_3\end{matrix}$ (F. 93—94°, farblose Prismen, ll. in A., Bzl., Eisessig). Beweisend für die Formel des Dichlormethylenphtalyls ist der Übergang dieser Verbindung in Dichloracetophenoncarbonsäure, $HO.CO-C_6H_4-CO-CCl_2H$, beim Behandeln mit methylalkoholischem Kali und umgekehrt die Bildung des ersteren aus der letzteren beim vorsichtigen Erwärmen mit Schwefelsäure, wobei als Zwischenprod. die Säure $HO.CO-C_6H_4-C(OH)=CCl_2$ angenommen werden muſs. Schlieſslich stellen Vff. die aus dem Tetrachlor-$\alpha$-diketohydronaphtalin erhaltenen Umwandlungsprodd. in genetischer Beziehung zusammen. (A. **255**. 356—92. 21/12. [6/11.] 89. Marburg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

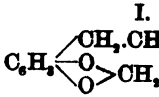
**Ad. Claus** und **M. Posselt**, *Über p-Oxychinolinsulfosäure.* Bei Sulfonierung von p-Oxychinolin entsteht immer nur *p-Oxychinolinsulfosäure*, $C_9H_5(OH)N.SO_3H$, die aus W. und A. mit $^1/_2$ Mol. W. krystallisiert; wl. in h. W., zl. in A., verd. HCl, Essigsäure, unl. in Ä., Chlf., Bzl. Sie bildet neutrale Salze, von denen das Natriumsalz, $C_9H_5(OH)N.SO_3Na + H_2O$, und das Kaliumsalz mit W. krystallisieren, und basische, in denen in beiden Hydroxylgruppen Wasserstoff durch Metall ersetzt ist. Fügt man eine Lsg. von Brom in Eisessig tropfenweise in der Kälte zu der wss. Lsg. der Säure, so entsteht *Brom-p-oxysulfosäure.* Giebt man aber, ohne abzukühlen, das Brom für sich zur wss. Lsg. der Säure, so erhält man *Dibromoxychinolin*, $C_9H_4.Br_2OHN$. (Jpr. [2.] **41**. 159—60; Freiburg i. Br. 26/12. 89.) BODLÄNDER.

**E. F. R. Woy**, *Über das ätherische Öl der Massoyrinde.* Das aus den Rinden einer in Neu-Guinea wachsenden Lauracee, wahrscheinlich der Cinamomum Piamis Nees von EBENBECK (Cinamomum Burmanni Blume) gewonnene Öl, welches mit dem Nelkenöl erfolgreich konkurriert, ist leicht flüssig, vollkommen klar, gelb gefärbt, angenehm gewürzig nach Nelken riechend, mit scharf brennendem Geschmack, ll. in Ä., A., PAe., Eisessig, $D^{10}$. 1,0514, dreht das polarisierte Licht nach rechts (bei 100 mm 2° 45′) und zeigt die Rkk. des Eugenols. Seine Bestandteile: 1. *Massoyen*, $C_{10}H_{16}$, ein Terpen, welches mit den von WALLACH beschriebenen Terpenen nicht übereinstimmt, sich also als ein neues, bisher nicht bekanntes Terpen darstellt. Das *Massoyen* (K. 172°, $D^{18}$. 0,8581, +, wasserhelle Fl.) lieferte folgende Derivate: a. Tetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_4$ (F. 93°), b. Nitrosochlorid. $C_{10}H_{16}NO.Cl$ (F. 98°, Nadeln, resp. Prismen aus Methylalkohol), c. Nitrosochloridhydrochlorid, $C_{10}H_{16}NO,ClH,Cl$ (F. 107°), d. Chlorwasserstoffadditionsprodd., $C_{10}H_{16}H,Cl$ ($D^{15}$. 0,9590) u. $C_{10}H_{16}.2HCl$ (F. 50°, stäbchenförmig), e. Bromwasserstoffadditionsprod., $C_{10}H_{16}.2HBr$ (F. 64°), f. Jodwasserstoffadditionsprod., $C_{10}H_{16}.2HJ$ (F. 78°, vierseitige, schiefe Säulen). Das Massoyen wird beim Erhitzen auf ca. 280° im zugeschmolzenen Rohre in Dipenten, $C_{10}H_{16}$, umgewandelt, beim Erhitzen mit Jod zu Cymol (K. 175°) reduziert und gehört wegen seines krystallinischen Tetrabromides zur zweiten Klasse (Limonen, Dipenten, Sylvestren, Terpinolen). Aus den Eigenschaften, Verhalten und Derivaten ergiebt sich hinsichtlich der Konstitution des Massoyens die Anwesenheit der Gruppen $C_3H_5$ u. $CH_3$, zweier doppelten Bindungen u. eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms; 2. *Safrol*,



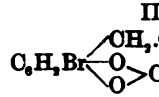
(K. 232—233°, von welchem folgende neue Bromide dargestellt wurden: I. (K. 215° bei 22 mm, Fl.), II. F. 54°, faserige Krystalle), III. (K. 185—190° bei 18 mm, Fl.), IV. F. 87°, Täfelchen).

I.



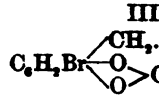
,

II.



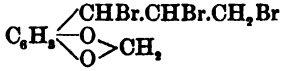
,

III.



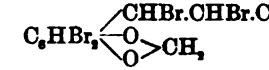
.

IV.



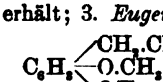
,

V.



.

Das aufserdem dargestellte Pentabromid (F. 168°), identisch mit dem von SCHIFF, GRIMAUX u. RUOTTE erhaltenen, giebt beim Kochen mit alkohol. Kalilauge leicht Brom ab, so dafs auch Addition an Allyl stattgefunden hatte u. daher die Formel V. erhält; 3. *Eugenol*,



(K. 247—249°, $D^{15}$. 1,072), welches den Hauptbestandteil (80%) des Massoyrindenöles ausmacht, und von welchem Vf. die Benzoylverb. (F. 69,5°) und das Dibrombenzoyleugenol, $C_6H_3(CH_2.CHBr.CH_2Br)(OCH_3)(OC_3H_5.CO)$ (F. 97°, Blättchen) und ein Tribromid des Eugenoläthyläthers (F. 92°) darstellte; 4. Geringe Mengen

kreosotartiger Körper. Zu bemerken ist, dafs der Geruch nach Nelken nicht so sehr dem Eugenol, als vielmehr einem Oxydations- oder Zersetzungsprod. desselben eigen ist. (Ar. **228**. 22—48. 19/1. [9/12. 89.] Breslau. Pharmaz. Univ.-Lab.) WACHTER.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

**Hermann Scholl**, *Beiträge zur Kenntnis der Milchzersetzungen durch Mikroorganismen. II. Über Milchsäuregärung* (**90**. I. 50). Bei der Milchsäuregärung spielt nicht, wie FOKKER (**89**. II. 258) behauptet, das Caseïn die Rolle des Fermentes, sondern diejenige eines stickstoffhaltigen Nährkörpers für die Bakterien. Das Serumeiweifs ist für die Ernährung der Milchsäurebakterien geeigneter, als das Caseïn. Die Menge der gebildeten Milchsäure, d. h. die Intensität der Milchsäuregärung hängt in allererster Linie von der Spaltungsfähigkeit der Bakterien und diese wieder von der qualitativ und quantitativ besseren Ernährung ab. Dies gelang dem Vf. speziell für die Milchsäurebacillen noch an einem anderen l. Eiweifskörper, nämlich an dem Pepton, das vorwiegend aus Hemialbuminosen und nur Spuren von Pepton bestand, zu beweisen. Aufser der Ggw. geeigneter Nährstoffe ist die Intensität der Milchsäurebildung in der Milch durch die Milchsäurebakterien auch noch abhängig von dem Konzentrationsgrade von Caseïn und Milchzucker und von der angewandten Temperatur. Alle diese Bedingungen sind in geeigneten Verhältnissen in der Milch vorhanden. (FM. **8**. 41—56. 15/1. Prag. Hyg. Inst. Deutsche Univ.) PROSKAUER.

**A. P. Fokker**, *Über das Milchsäureferment.* Vf. kann die von SCHOLL (vorst. Ref.) angeführten Gründe gegen seine früheren Behauptungen nicht anerkennen. Nach des Vf.s Meinung kann die Menge der gebildeten Säure stetig zunehmen, je mehr Eiweifssubstanzen vorhanden sind, ohne dafs eine Verzehrung dieser Eiweifsstoffe stattfinde. Die Steigerung der Milchsäuregärung ist deshalb nicht als die Folge einer besseren Ernährung der Mikroorganismen anzusehen. (TM. **8**. 127—29. 15/2. Groningen.) PROSKAUER.

**J. Geppert**, *Zur Lehre von den Antisepticis.* Milzbrandsporen können infektiös bleiben, auch wenn sie Stunden lang in 1‰ Sublimat gelegen haben. Bedingung zum Gelingen der Infektion ist, dafs der Sublimat (mit verd. Schwefelammonlösungen) niedergeschlagen wird. Eine Sporensuspension mit $HgCl_2$ versetzt und Meerschweinchen eingespritzt, infiziert selten; Blut mit Sporen und $HgCl_2$ versetzt, ist dagegen hoch infektiös. Milzbrandsporen, die einige Zeit in Sublimat gelegen haben, wachsen nicht mehr auf Nährböden, auf denen normaler Milzbrand noch gedeiht. Dabei behalten sie ihre Virulenz; dasselbe gilt von den Milzbrandbacillen, die in Carbolsäure gelegen haben. Versetzt man eine desinfizierende Lsg. mit einer Bakteriensuspension und impft annähernd gleiche Mengen auf Kulturen, so nimmt mit der Dauer der Desinfektion die Zahl der Kolonien ab. Die Ergebnisse von Kultur- und Tierimpfung stimmen selten überein. (Bkl. 1889. Nr. 3; FM. **8**. 65—66. Bonn.) PROSKAUER.

**Claudio Fermi**, *Die Leim und Fibrin lösenden und die diastatischen Fermente der Mikroorganismen.* Leim und Fibrin lösende Fermente sind vom Vf. für Milzbrand-, Cholera-, Finkler-Prior-Bacillen, für den Bac. prodigiosus, Mikrok. ascoformis, Bac. ramosus, pyocyaneus, Käsespirillen, Bac. Milleri, Megaterium, Heubacillus und Trichophyton tonsur. nachgewiesen worden. Isoliert wurden die Fermente von Cholera, Finkler, Bac. prodigios., pyocyan., Heubacillus, Mikrok. ascoform., Megaterium, Ramosus und Milleri. Es geschah letzteres durch Extrahieren der von den

Mikroorganismen verflüssigten Gelatine mittels A., welcher je nach der Bacillenart verschieden verd. sein muſs. Die Temperaturen, welche auf die Leim lösenden Pilzfermente zerstörend wirken, waren für:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Bac. prodigios. | 55° C. | Cholera . . . . | 65° | Eine Temperatur von 65° hebt auch die Wirkung des Papayotins auf Gelatine auf. |
| „ pyocyan. | 60° C. | Finkler . . . . | 70° | |
| „ d. Milzbrandes | 65° C. | | | |

Trypsin auf 50° erhitzt, wirkt nicht mehr auf Gelatine. Das Papain und das Leim lösende Ferment von Finkler ertragen wie das Trypsin unbeschadet in ihrer Wirksamkeit die trockene Hitze von 120—140° 10 Minuten lang. Das Ferment von FINKLER und des Trypsins wirken bei 4° C. nicht auf Fibrin und ebenso wie das Papain bei dieser Temperatur schwach auf Gelatine.

Bei Ggw. von 5‰ HCl wirken die Fermente von Cholera, Finkler, Prodigiosus, Pyocyaneus nur noch auf Gelatine, nicht mehr auf Fibrin ein. Das Trypsin ist bei 5‰ HCl-Zusatz auch auf Gelatine unwirksam, ebenso wie das Milzbrandferment. Ein Zusatz von 1% $HgCl_2$, 5% Carbolsäure oder gesättigte Lsgg. von Salicylsäure stört die Wirkung der Fermente von Cholera, Finkler, Prodigiosus, ebenso die von Pepsin (Salicylsäure ausgenommen) und Trypsin auf Fibrin, dagegen nicht auf Gelatine. Zusatz von 30% Soda beeinfluſst ebensowenig die Wirkung der genannten bacillären Fermente und des Trypsins auf Fibrin, wie auf Gelatine. Pepsin, 48 Stdn. lang mit 10% Sodalösung behandelt, wird vollkommen zerstört, d. h. es wirkt nach dem Ansäuern mit 4‰ HCl nicht mehr auf Fibrin, 1% Essigsäure läſst das Trypsin gegen Fibrin noch unwirksam, läſst es aber gegen Gelatine noch wirksam. Fibrin, welches 48 Stunden lang in 1%iger $HgCl_2$-Lsg. oder 5%iger Carbolsäure gelegen. ist für Pepsin schwer, für alle anderen Fermente völlig unlösbar. Trypsin, 6 Tage lang in dest. W. oder Thymolwasser bei 37° mit und ohne $Na_2CO_3$ gelegen, verliert seine Wirkung gegenüber Fibrin, nicht aber gegen Gelatine; dieselbe hört schon gegen Fibrin auf, wenn das Trypsin 24 Stunden lang in dest. W. von 15° (ohne $Na_2CO_3$-Zusatz) gelegen hatte.

Die Fermente üben keine gegenseitige Einw. aus: das Pepsin zerstört weder das Trypsin, noch das Papaïn und umgekehrt. Von 14 bacillären Fermenten wirken blos fünf auf Fibrin (Finkler, KOCH's Spir., Bac. prodig., MILLER's Bac. u. Käsespirillen); sie verwandeln das letztere in einen durch Hitze nicht, aber durch $HNO_3$ fällbaren Körper. Das Eieralbumin, das Blutserum und die diphtheritischen Membranen werden von denselben schwer angegriffen. — Rosahefe kann unter Umständen das Erstarren der Gelatine verhindern. Nur bei Schimmelpilzen wurde ein (ähnlich dem Pepsin) nur in Ggw. von HCl lösendes Ferment gefunden.

Vf. hat ferner für eine Reihe von Pilzen das diastatische Ferment nachgewiesen und zum Teil isoliert. Diese diastatischen Fermente scheinen Gummi arabic., Inulin. Amygdalin und Salicin nicht zu beeinflussen. Eine Temperatur von 37° begünstigt die diastatische Wirkung, die Grenze der letzteren liegt zwischen 4—50° C. Temperaturen von 60° zerstörten das diastatische Ferment von Cholera; 5%ige Carbolsäurelösung, gesättigte Salicylsäurelösungen und 10% Sodalösung verhindern die Wirkung. HCl schwächt dieselbe nur. Pankreasptyalin erleidet durch 1% Essigsäure und 5‰ HCl eine starke Abschwächung, behält aber bei Behandlung von dest. W. und Thymolwasser seine Wirksamkeit bei.

Leim lösende Pilzfermente wurden auſser auf Gelatine auch auf Blutserum, Eieralbumin, Bouillon und Peptonlösung, ferner auf Kartoffeln gebildet, und diastatische Fermente ihrerseits auch auf Nährböden, die zwar Albuminstoffe, aber keine stärkeumbildenden Substanzen enthielten. Auf albuminfreien Nährböden, Zuckernährsalzen bilden die Mikroben weder peptisches, noch diastatisches Ferment. Bakterien, welche die Gelatine nicht verflüssigen, bilden kein anderes, auf Leim und Eiweiſs wirkendes Ferment. Heubacillus und B. ramosus scheinen Stärke in Zucker umzu-

wandeln, ohne dieselbe weiter zu vergären. Von 14 Leim lösendes Ferment bildenden Mikroben wurde dasselbe nur von sechs auf Kartoffeln erzeugt, und von 30 Mikroorganismen entwickelten sich blos 12 auf Zuckernährsalzen und nur vier auf Cohn'schen Nährsalzen.

Die Leim lösenden und diastatischen Fermente haben mit den Ptomainen nichts gemein und üben sehr wahrscheinlich auch keinen besonders schädlichen Einfluſs auf den Organismus aus. Beide, das Leim lösende und diastatische Ferment, sind zwei verschiedene Körper, von denen das letztere mehr verbreitet zu sein scheint. Es scheint sogar Mikroorganismen zu geben, welche neben den beiden Fermenten auch noch Gärungen bewirken. In allen Kartoffel- und Nährgelatinestärke-Kulturen, die Acidität erzeugten, war auch Zucker nachweisbar, aber nicht umgekehrt. Die verschiedenen Pilze bilden auch chemisch verschiedene Leim lösende und diastatische Fermente. Die Gelatine wird von den Fermenten viel leichter angegriffen, als das Fibrin. Das Pepton ist für die Ernährung der Zelle des organisierten Tieres und der Mikroben entbehrlich. (AH. **10**. 1—54. [10/3.] 89. Februar. München. Pathol. Institut.) Proskauer.

**H. Marshall Ward**, *Über die Wurzelknöllchen der Leguminosen.* Vf. faſst zunächst die Resultate seiner früheren Unterss. (vgl. **88**. 113) noch einmal zusammen und giebt dann einen Überblick über die Arbeit von Prazmowski (**89**. I. 691). (RSP. **46**. 431—43. 20/1. [21/11.* 89.] London.) Sachsse.

## Analytische Chemie.

**R. W. Oddy** und **J. B. Cohen**, *Beständigkeit der Permanganatlösungen.* Die Vff. prüften während vier Monaten je sechsmal den Titer einer Chamäleonlsg. (5 g im Liter), von der ein Teil im Dunkeln, ein anderer Teil im Licht in wohlverkorkten Flaschen gestanden hatte. Es ergab sich, daſs das Licht keinerlei schädlichen Einfluſs ausübte, daſs die Stärke aber innerhalb von vier Monaten um volle 2% geringer wurde. (JSI. **9**. 17. Manchester Section.) Hefelmann.

**T. L. Patterson**, *Bestimmung der Farbstoffe mittels ihrer Absorptionsspektren.* Nach einer kritischen Übersicht der bisher angegebenen absorptiometrischen Methoden zur Bestimmung der Farbstoffe, beschreibt Vf. folgendes neue, von ihm konstruierte *Spektrumabsorptimeter*. Fig. 49 stellt die Totalansicht, Fig. 50 u. 51 (s. n. Seite) stellen die Vorder- und Seitenansicht des Instrumentes dar und zeigen, welchen Weg das Licht durch den Apparat geht. Die entsprechenden Teile sind in allen drei Figuren gleich bezeichnet. *A* Spiegel. *B* Beobachtungsröhren für Lsgn. *C* Verstellbare Glascylinder, mit schwarzem Papier oder Sammet gefüttert. *D* Reflexionsprismen. *E* Verstellbare Spalte. *G* Spektroskop. *H* Mikrometerskala. *I* Hölzerner Schirm mit matter Oberfläche. *J* Doppelter Gasbrenner. Die Mitte der Flammen korrespondiert mit der Mitte der Behälter *C*; die Brenner stellen sich jedoch mit der scharfen, nicht, wie in der Figur gezeichnet ist, mit der flachen Seite der Flamme zum Instrument. *K* Prismen à vision directe.

Bringt man nun eine Farbstofflsg., welche bestimmte Lichtstrahlen absorbiert, z. B. eine verd. alkoh. Lsg. von Alizarin bekannter Stärke, mittels einer Pipette vorsichtig in einen Beobachtungscylinder, so kommen nach und nach die beiden charakteristischen Absorptionsbänder ins Gesichtsfeld, wenn man die Glascylinder *C* nach oben schraubt und die Flüssigkeit zwischen deren Basis und den Boden der Röhren *B* treten läſst. Durch Auf- und Niederschrauben der Cylinder *C* kann man leicht den für die Beobachtung der Bänder geeignetsten Punkt herausfinden. Zur Ermittelung eines unbekannten Alizaringehaltes bringt man in die andere Beobachtungsröhre die zu untersuchende Lsg. und schraubt den Cylinder *C* so hoch, bis das

Spektrum demjenigen der Alizarinlsg. von bekanntem Gehalte völlig gleich ist. Aus der Höhe des Glascylinders, $c$, der unbekannten Lsg., der Höhe des Glascylinders der bekannten Lsg., $a$, u. deren Stärke, $b$, berechnet sich die Stärke der unbekannten Lsg., $x$, aus der Gleichung: $x = \frac{ab}{c}$.

Bei Vergleichung zweier Spektren arbeitet man thunlichst nicht mit schwarzen oder auch nur sehr dunklen Bändern, welche alles Licht in dem betreffenden Teile

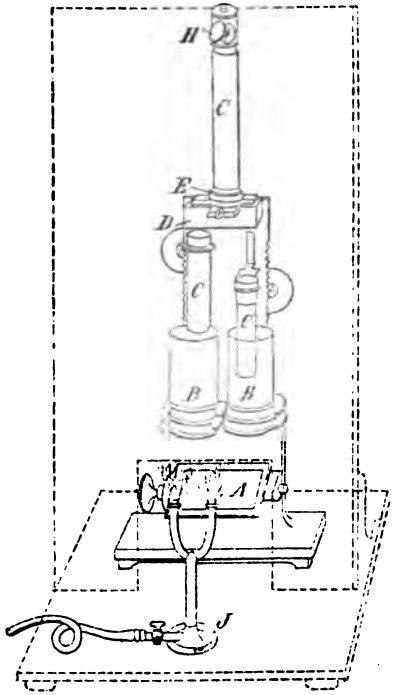



Fig. 49.

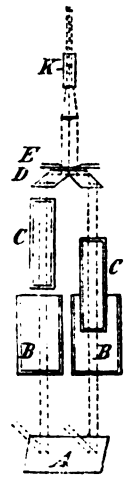



Fig. 50.

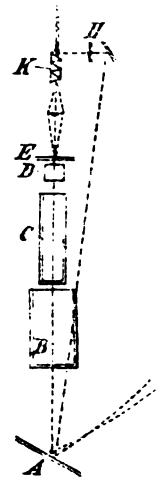



Fig. 51.

des Spektrums absorbieren; man wählt besser die halbdunklen Bänder, wo mehrere Bänder erscheinen, stellt man auf das am meisten charakteristische aus. Um alle anderen Teile des Spektrums auszuschliefsen, ist es ratsam, den Spalt $E$ weit zu wählen. Zur Erzielung guter Resultate ist grofse Übung seitens des Analytikers erforderlich, sowie Anwendung möglichst dünner Versuchslsgg. Vf. stellte Versuche mit einer grofsen Anzahl künstlicher Farbstoffe, z. B. Magenta, Anilingrün, Alizarin, Eosinfarbstoffen, mit künstlich gefärbten Textil- u. Gebrauchsstoffen, gefärbten Ölen, Nahrungsmitteln etc. an und erhielt fast ausnahmslos die befriedigendsten Resultate. (JSI. 9. 36—41. [7/1.*] Glasgow and Scottisch Section.) Herfelmann.

**J. W. Lovibond**, *Neue Methode zur Analyse der Farben.* Vf. hat einen von ihm *Tintometer* genannten Apparat konstruiert, welcher ein neues Mittel zur unparteiischen Beurteilung der verschiedensten Farben bildet und gleichzeitig gestattet, jeden beliebigen Farbton, selbst die tiefste Nuance, scharf auch in den komplizierteten Farbmischungen zu registrieren. Der Apparat des Vf.'s besteht zunächst aus zwei Hauptteilen. Der erste Teil stellt ein optisches Instrument dar, welches zwei vollkommen gleiche Gesichtsfelder unter gleichen optischen Bedingungen darbietet,

so dafs jeder schädliche Einflufs ungleicher seitlicher Lichtquellen von Körpern in der Nähe u. ungleicher Farbwahrnehmung durch Verschiedenheit des rechten und linken Auges des Beobachters ausgeschlossen ist. Der zweite Teil, die Normalskala, besteht aus zwei Röhren *A*, *A*, (Fig. 52), welche durch das keilförmige Stück *B*, das am Okular mit scharfer Spitze endigt, getrennt werden. Dadurch gelangen von den beiden offenen Enden der Röhren in jeder derselben gleiche Mengen Licht zum Okular. Die Seiten und die innere Teilung sind ausgefalzt, um die Ränder der Mafsgefäfse für die Flüssigkeit zu verbergen; zwischen den Mafsgefäfsen sind Zwischenräume vorhanden, um das reflektierte Licht von den Seiten abzuhalten. Die Farbennormalskala setzt sich aus einer Anzahl schmaler Glaszellen zusammen, welche verschiedene Nuancen derselben Farblsg. enthalten. Bei kleinem Gesichtsfeld dient als Hintergrund für die Vergleichung einer einzelnen Farbe Normalweifs aus $CaSO_4$, bei grofsem Gesichtsfeld die polierte Seite von CHANCE's Opalglas. Eine Vergleichung von gepreſstem $CaSO_4$ mit Schnee hat keine freie Farbe in ersterem erkennen lassen, welche nur 0,25° eines neutralen Graues weniger weifs gewesen wäre als der Schnee selbst. Das Neutralgrau stellt sich Vf. durch Kombination von 1 Rot, 1,2 Gelb und 2,4 Blau in den Originalskalen dar und hat gefunden, dafs diese Mischungsverhältnisse in allen Nuancen gut haltbar sind. Unter der Annahme, dafs die Kombinationswerte Rot, Gelb und Blau die Einheit der betreffenden Farben darstellen, stellt sich

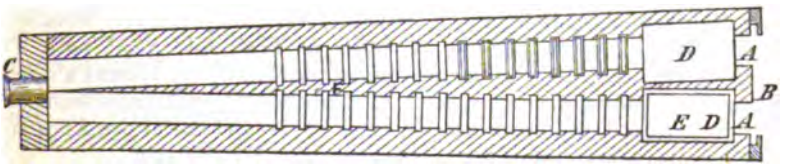



Fig. 52.

eine einfache Beziehung der drei Grundfarben betreffs der Herstellung des Neutralgraues heraus. Nach Entfernung des Gelb bleibt ein Normalpurpur, nach Entfernung des Blau ein Normalorange, nach Entfernung des Rot aus dem Neutralgrau endlich bleibt ein Normalgrün zurück. Auf diese Weise gelangt Vf. zu Normalmischfarben. Weiterhin kann Vf. leicht Normalmischfarben mit jedem beliebigen Überschufs an freien Farben kombinieren, indem er z. B. 10 Normalorange auf jede Seite des Schirmes und auf eine Seite noch 1° Rot und auf die andere Seite noch 1° Gelb hinzufügt etc. Entsteht durch Mischung von irgend zwei Farben eine binäre Farbe, so kann der geringste Unterschied von der normalen Farbe gegenüber irgend einer Grundfarbe scharf gemessen u. angezeigt werden. Ist eine Farbenmischung aus drei Grundfarben zusammengesetzt, so gilt das Neutralgrau als Normalfarbe u. Einheit. Stellt man aus 5 Rot, 6,3 Gelb und 4,4 Blau ein Braun her, so kann man folgende Gleichung aufstellen:

6 Rot + 6,3 Gelb + 4,4 Blau = 4,4 Neutralgrau + 0,6 Rot + 1,9 Gelb.

Die rechte Seite der Gleichung ist eine genaue Beschreibung der Farbe und vermittelt eine verständliche Idee über die Zus. der Farbe. Die Methode ist selbst für die dunkelsten, gefärbten Körper anwendbar. Durch Einschaltung von Neutralgrauzellen in den Apparat kann eine Skala gleicher Grade hergestellt werden, welche von Weifs bis Schwarz reicht und zur Messung der Stärke des durchdringenden Lichtes geeignet ist. — Vf. hat seine interessante Methode, welche die weiteste Perspektive hinsichtlich der Kenntnis zusammengesetzter Farben eröffnet, an einer grofsen Anzahl praktischer Beispiel durchgeführt. (JSI. **9**. 10—15. [6/1.*] London Section.)

HEFELMANN.

**L. Vanino,** *Tabellen zur Titerstellung von Kaliumpermanganatlösungen und zur Werlbestimmung des Chlorkalks.* Zur Titerstellung von Kaliumpermanganat kann die Messung der Menge Sauerstoff dienen, die das Permanganat mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd nach der Gleichung $2KMnO_4 + 5H_2O_2 = K_2O + 2MnO + 5O_2$ entwickelt (vergl. LUNGE, **90**. I. 364). Vf. giebt Tabellen, aus denen das Gewicht von 1 ccm Sauerstoff zwischen Temperaturen von 10—25° und Barometerständen von 700—770 mm abgelesen werden kann.

Auch der Chlorkalk kann seinem Gehalte an aktivem Chlor nach durch Messen des mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd entwickelten Sauerstoffs untersucht werden. Die Rk. ist hier $CaOCl_2 + H_2O_2 = CaCl_2 + H_2O + O_2$. Vf. hat Tabellen berechnet, aus denen die einem Kubikzentimeter Sauerstoff bei 10—25° und 700 bis 770 mm äquivalente Menge Chlor ersehen werden kann. Zur Messung des Sauerstoffs dient in diesem wie in dem obigen Falle das Azotometer.

Maßanalytisch kann die Chlorkalkbestimmung ausgeführt werden, indem man eine bestimmte Menge der Probe mit einer gemessenen überschüssigen Menge von titriertem Wasserstoffsuperoxyd versetzt und das nicht verbrauchte $H_2O_2$ mit Chamäleon zurücktitriert. Vf. hält ein Versetzen des Wasserstoffsuperoxyds mit Natronlauge für überflüssig und unter Umständen für schädlich, weil alkalische Wasserstoffsuperoxydlsg. sich schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht zu zersetzen anfängt; der Anwendung einer schwach sauren Lsg. aber steht nichts im Wege. (ZAng. **90**. 80—83; München, agrikultur-chem. u. bodenk. Lab.) BODLÄNDER.

**J. B. Cohen,** *Bestimmung des Schwefels in Eisen und Stahl nach Wiborgh.* Diese kolorimetrische Methode ist neuerdings ausführlich in LEDEBUR's Leitfaden für Eisenhütten-Laboratorien als schnell ausführbare und exakt arbeitende Methode beschrieben worden. Die nebenstehende Figur 53 veranschaulicht den Apparat. Derselbe besteht aus einem weithalsigen Kölbchen *a* von 250—300 ccm Inhalt mit doppelt durchbohrtem Korkstopfen. Die eine Durchbohrung trägt einen tubulierten Scheidetrichter *b*, die andere eine 21 cm lange, oben 6 cm weite, unten trichterförmig auslaufende, an beiden Enden offene Glasröhre *c*. Den Schwefelgehalt bestimmt man kolorimetrisch aus der Tiefe des gelben Flecks, welcher durch $H_2S$ an der Oberfläche eines vorher mit 5%iger Kadmiumacetatlsg. getränkten Kalikolappens erzeugt wird, der über die weite Öffnung der Röhre *c* gespannt ist. Man spannt den Kaliko mittels zweier starker, $^1/_2$ Zoll breiter Gummiringe ein, welche das obere Ende der Röhre *c* fest umschließen. Ein Ring wird horizontal auf die Röhrenöffnung gelegt, und der Kaliko vermittels des zweiten Ringes darübergespannt. Das Kölbchen wird zunächst halb mit W. gefüllt und zur Vertreibung der Luft zum Sieden erhitzt, alsdann bringt man, je nach dem S-Gehalt der Probe, 0,8—1 g Eisen oder Stahl schnell in den Kolben und kocht abermals einige Minuten. Darauf läßt man verd. $H_2SO_4$ (1 : 5) aus dem Scheidetrichter nach und nach einfließen, ohne das Kochen zu unterbrechen, bis alles Eisen gelöst ist. $H_2S$ wird ausgetrieben und erzeugt einen Fleck im Kaliko. Der Glascylinder muß genau vertikal stehen, wenn der Fleck gleichmäßig ausfallen soll. Nach vollständiger Lsg. des Eisens kocht man noch 8—10 Minuten weiter, nimmt dann den Kaliko ab, wäscht aus und trocknet ihn und vergleicht mit einer Anzahl Normalflecken (6 Nuancen sind ausreichend). Die Normalflecken stellt man durch Behandlung von Eisen mit bekanntem S-Gehalt im obigen Apparate her, die verschiedenen Nuancen mit verschiedenen Gewichtsmengen derselben Eisensorte. Auf weißer Unterlage befestigt, dienen dieselben zum kolorimetrischen Vergleiche. Hat man eine Eisensorte analysiert und gefunden, welchem Normalfleck der erhaltene

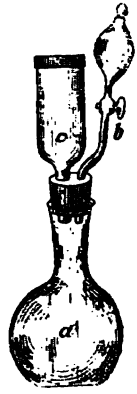


Fig. 53.

Fleck am nächsten kommt, so berechnet man den S-Gehalt, $s_1$, nach folgender Formel: $s_1 = \frac{ws}{w_1}$, wobei s der S-Gehalt des Gewiches, w der Normalprobe, $w_1$ das Gewicht der analysierten Probe bedeutet. (JSI. 9. 16. [7/1.] Manchester Sektion.) HEFELMANN.

**L. Archbutt**, *Bestimmung von Schwefel in Eisen und Stahl.* Nach Mitteilung einer Anzahl experimentalkritischer Studien über die gegen die direkte Oxydationsmethode erhobenen Einwände schlägt Vf. folgende Methode zur Bestimmung des Si und S in Stahl und Eisen vor: 5 g Stahl oder Eisen werden in eine zuvor erhitzte Mischung von 40 ccm HCl (D. 1,10) und 20 ccm $HNO_3$ (D. 1,42) eingetragen. Nachdem das Aufbrausen aufgehört hat, fügt man nur wenige Krystalle $KClO_3$ hinzu, verdampft zur Trockne und erhitzt noch wenigstens 1 Stunde lang unter gelegentlichem Drehen des Becherglases auf der geheizten Trockenplatte. Nach dem Abkühlen gibt man noch 20 ccm HCl hinzu u. bringt wieder zur vollständigen Trocknis; darauf nimmt man den Rückstand mit 40 ccm HCl auf, erwärmt bis zur vollständigen klaren Lsg. so lange, bis sich ein Nd. abzusetzen beginnt, worauf man wieder 5 ccm HCl zugibt und mit h. W. die Lsg. auf das doppelte Volum bringt. Man filtriert darauf durch ein 10 ccm-Filter, das nahezu von der Lsg. gefüllt wird, wäscht das Becherglas 2—3 mal mit wenig h. W. aus. Die $SiO_2$ auf dem Filter spritzt man in ein anderes Becherglas und bestimmt dieselbe, wie bekannt. Das weniger als 70 ccm betragende, $SO_3$ enthaltende Filtrat wird mit 5 ccm 10%iger $BaCl_2$-Lsg. gefällt, und nach 12stündigem Stehen in der Kälte oder nach 25stündigem Erhitzen wird der Nd. durch ein vorher mit HCl ausgewaschenes Filter filtriert und in bekannter Weise weiter behandelt. Das $BaSO_4$ ist nur selten durch Fe verunreinigt, obgleich die Filterasche gemeiniglich rosa gefärbt ist. Ob eine geringe Menge Fe vorhanden ist, erfährt man durch Ausziehen des $BaSO_4$ mit HCl, Verdünnen und Zusatz von KCNS. — Die Resultate sind nach den Beleganalysen des Vf. genau. (JSI. 9. 25—27. Nottingham Sektion.) HEFELMANN.

**R. W. Oddy** und **J. B. Cohen**, *Bestimmung des organischen Stickstoffes.* Vf. bestimmte den organischen N in farbloser Hausenblase nach den Methoden von DUMAS, WANKLYN und KJEKDAHL und fand: 15,2%, bezw. 10,5%, bezw. 13,5%. Obgleich die meisten Beobachter nach KJELDAHL's Methode zufriedenstellende Resultate erhalten haben und dieselbe für leichter zersetzbare organische Verbb. zweifellos empfehlenswert ist, wie Vf. beim Acetanilid konstatiert hat, so liefert dieselbe dennoch für weniger leicht zersetzbare Körper viel zu niedrige Resultate. (JSI. 9. 17. Manchester Sektion.) HEFELMANN.

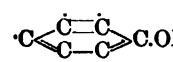
**Jas. Grant** und **J. B. Cohen**, *Bestimmung der Alkalien in Gegenwart von Sulfiten.* Freie Alkalien können in Gegenwart von Sulfiten mittels Säuren titrimetrisch nicht bestimmt werden, da $SO_2$ partiell ausgetrieben wird und das Resultat der Titration ungünstig beeinflufst; Oxydation mittels Br oder $HNO_3$ ist natürlich auch zu verwerfen. Dagegen gelingt es, die Alkalien zu titrieren, wenn man die Sulfite mit vorher (durch $^1/_{100}$ Normal-NaOH) vorsichtig neutralisiertem $H_2O_2$ in Sulfate übergeführt hat. Man titriert alsdann mit Methylorange oder Lackmus als Indikator, welche in der Kälte von $H_2O_2$ nicht verändert werden. Die Vff. fügen zur Probelsg. die genügende Menge neutralisierten $H_2O_2$, kochen auf, lassen wieder erkalten und titrieren das freie Alkali, wie bekannt, mit Normalsäuren. Die Beleganalysen sind zufriedenstellend. (JSI. 9. 19. Manchester Sektion.) HEFELMANN.

**Anton Baumann**, *Die Analyse des Braunsteins mittels Wasserstoffsuperoxyd.* Wasserstoffsuperoxyd wird durch Braunstein in neutraler oder alk. Lsg. nur katalytisch zerlegt, ohne dafs der Braunstein angegriffen wird, während in stark saurer Lsg. der Braunstein nach der Gleichung $MnO_2 + H_2O_2 = MnO + H_2O + O_2$ an der Rk. teilnimmt. Vf. gründet auf letztere Umsetzung eine gewichtsanalytische, eine mafsanalytische und eine gasvolumetrische Methode zur Wertbestimmung des

Braunsteins. Die erstere beruht auf der durch Weggang des Sauerstoffs stattfindenden Gewichtsabnahme eines Apparates, der ähnliche Form hat, wie die zur Bestimmung des $CO_2$-Gehaltes üblichen. Man bringt die abgewogene Menge Braunstein mit 30 ccm $H_2SO_4$ (1 Teil konz. Säure, 3 Teile W.) in den Entwickelungskolben, füllt den sonst als Säuregefäfs dienenden Apparatteil, der mindestens 40 ccm fassen mufs, mit einem Überschufs von Wasserstoffsuperoxyd des Handels, wägt, läfst das $H_2O_2$ zu dem fein zerriebenen Braunstein fliefsen, schüttelt, ersetzt den Sauerstoff im Apparate durch Luft und wägt von neuem. Hat man 2,7168 g Braunstein abgewogen, so braucht man etwa 40 ccm $H_2O_2$, und jedes Millgramm Sauerstoff ist gleich $^1/_{10}$ % $MnO_2$ im Braunstein. Bei der mafsanalytischen Methode stellt man eine Lsg. von Permanganat und eine von schwefelsäurehaltigem $H_2O_2$ annähernd aufeinander ein, zersetzt eine gewogene Menge Braunstein mit einer gemessenen Menge der titrierten $H_2O_2$-Lsg. und mifst den Überschufs an $H_2O_2$ mit Chamäleon zurück. Die Zers. mufs in der Kälte vor sich gehen, das $H_2O_2$ darf nur etwa $^1/_{10}$ der Konzentration des Handelspräparates besitzen, und der Braunstein darf nicht erhebliche Mengen von Eisenoxydul enthalten, weil sonst die Resultate zu hoch ausfallen, indem das Eisenoxydul unter Bildung von Oxyd $H_2O_2$ reduziert.

Zur gasvolumetrischen Bestimmung des Braunsteins mit $H_2O_2$ hat schon Lunge (**90**. I. 364) Vorschläge gemacht. Vf. giebt eine Ausführung der Methode an, bei der namentlich Rücksicht auf genaue Bestimmung der Temperatur des Gases genommen wird. Zum Messen des entwickelten Sauerstoffes empfiehlt Vf. das Azotometer, dessen Gasmefsrohr mit einem Wassermantel umgeben ist; auch das Entwickelungsgefäfs wird in Kühlwasser getaucht, um gleichmäfsige Temperatur zu Anfang und Ende des Versuches herzustellen. Bei schwer zersetzbaren Braunsteinen setzt man das Entwickelungsgefäfs in W. von 70° ein, kühlt aber natürlich vor dem Ablesen. Zur Ersparung der Umrechnung des Sauerstoffes auf $MnO_2$ giebt Vf. eine Tabelle, wonach abzulesen ist, wieviele Milligramm $MnO_2$ einem Kubikzentimeter Sauerstoff von Temperaturen von 10—25° und Drucken von 700—770 mm entsprechen. Aus derselben Tabelle kann man auch die Menge Braunstein ablesen, die man abwägen mufs, wenn man den Prozentgehalt desselben direkt in Kubikzentimetern Sauerstoff ausgedrückt erhalten will. — Die drei Methoden lieferten in Beleganalysen Resultate, welche genügend mit den nach der gewichtsanalytischen Methode von Fresenius-Will und nach der titrimetrischen von Bunsen erhaltenen übereinstimmen. (ZAng. **90**. 72—79. Münchsn. agrikulturchem. und bodenkundl. Lab.) Bodl.

**P. C. Plugge**, *Salpetrige Säure haltiges Quecksilbernitrat als Reagens auf aromatische Körper mit einer Gruppe* OH *am Benzolkern.* Eine Quecksilbernitratlsg., welche salpetrige Säure in sehr geringer Menge enthält (1 Tl. Hg in 2 Tln. $HNO_3$ von D. 1,42 gelöst und mit 2 Vol. W. verdünnt), färbt Phenollsg. intensiv violettrot (Plugge 1871), was eine vollkommen reine Quecksilbernitratlsg. nicht thut. Bei Prüfung dieser Rk. auf andere im Benzolkern hydroxydierte Verbb. zeigte sich, dafs dieselbe eine allgemeine bei den Monoxyderivaten aromatischer Körper zu sein scheint, so dafs die auftretende Rotfärbung ein Beweis für die Anwesenheit einer Gruppe:



wäre. Die Monoxyderivate der Fettreihe geben die Rk. nicht, dagegen wurde festgestellt, dafs die an den Kern $C_6$.OH gelagerten Alkoholradikale: $C_nH_{2n+1}$, u. die Gruppen $C{<}^{O}_{H}$, $C{<}^{O}_{OH}$ u. $CH_2.CH(NH_2).CO_2H$ nicht störend einwirken. Nach Nasse heben die Radikale $NO_2$ u. OH die Rk. auf, und tritt dieselbe auch bei den Nitrophenolen, Di- u. Trioxybenzolen u. Trioxybenzoësäuren nicht auf. In weiter Ausdehnung der Prüfung der Rk. untersuchte Vf. zunächst ca. 150 aromatische Verbb. mit einem Benzolkern, und zwar teils mit gesättigter, teils mit ungesättigter Seitenkette, wobei der Einfluſs von Cl, Br, J, $SO_3H$, $NH_2$ etc. auf die Rk. festgestellt wurde. Das

Auftreten der Rk. wird mit +, das Ausbleiben derselben mit — hinter den Formeln bezeichnet, während die Körper, welche die Rotfärbung erst nach vorheriger Zersetzung, meistens erst nach längerem Kochen, zeigen, das —+ Zeichen erhalten. Solche Körper sind u. a. 1. mit gesättigter Seitenkette: a. hydroxylfreie Benzolderivate: Benzol —, Anilin —+, Chloranilin —+; b. Benzolderivate mit substituiertem Hydroxylwasserstoff: Anisol —+, Phenetol —+, Phenacetin —, Phenyläther (Nasse) +; c. Phenol- u. Phenolderivate: Phenol +, Monochlorphenol +, Monobromphenol +, Monojodphenol —, o-Phenolsulfonsäure —+, o- u. p-Nitrophenol +, Trichlorphenol —, Dinitrophenol —; d. Di- u. Trioxybenzole u. ihre Derivate: Pyrocatechin, Resorcin, Hydrochinon —, Guajakol +, Veratrol —, Chinon —, Resorcinmonomethyläther +, Resorcindimethyläther —, Orcin —, Pyrogalloldimethyläther +; e. Alkohole, Phenolalkohole u. Derivate: Benzylalkohol —, Saligenin +, Salicin —; f. Aldehyde, Oxyaldehyde, Säuren etc.: Benzaldehyd —, Salicylaldehyd +, Anisaldehyd —, Vanillin +, Benzoësäure —, m-, p-Amidobenzoësäure —+, Dimethylparamidobenzoësäure —, Phenylessigsäure —, Salicylsäure +, Salicylsäuremethyläther —+, Salol —+, m-Nitrosalicylsäure —, p-Amidosalicylsäure —, o-, m-, p-Kresotinsäure +, Tyrosin +, Mandelsäure —, Oxymandelsäure +, Vanillinsäure +, Veratrumsäure —, Gallussäure —, Tannin —, o-, m-, p-Phtalsäure —, Opiansäure —, Mellithsäure —. 2. Mit ungesättigter Seitenkette: Styrol —, Zimmtalkohol —, Zimmtaldehyd —, Zimmtsäure —, Atropasäure —, o- u. p-Cumarsäure +, Cumarin —, Oxycumarin (Umbelliferon) +, Anol +, Anethol —+, Eugenol +, Coniferylalkohol +, Coniferin —, Ferulasäure +, Dioxycumarin (Daphnetin) —, Piperinsäure —. Aus diesen Resultaten ergeben sich folgende Gesetzmäfsigkeiten: 1. Die hydroxylfreien Benzolderivate geben die Rk. nicht (—) oder erst nach vorhergehender, chemischer Umsetzung in hydroxylhaltige Derivate (—+). Die Amine z. B. setzen sich durch Diazotierung u. Einwirkung von W. in Phenole um u. scheint auch bei den Äthern eine Zersetzung dem Auftreten der Rk. voranzugehen. 2. Die Benzolderivate mit einer Hydroxylgruppe am Kern geben die Rk. Letztere wird verhindert, wenn Wasserstoffatome des Phenols durch die Gruppen, bezw. Elemente $NO_2$, OH, $NH_2$, $SO_3H$, J, $J_2$, $Cl_2$ ersetzt sind. Das gegenteilige Verhalten von $C_6H_4Cl.OH$ und $C_6H_4Br.OH$ wird näher geprüft werden, und erscheint auch das negative Resultat bei der Filixsäure nicht als Ausnahme, sondern als ein neuer Beweis für die von H. Schiff (**89**. II. 913) ermittelten Struktur derselben. 3. Die Stellung der Hydroxylgruppe in Bezug auf andere Seitenketten scheint keinen Einfluſs auf die Rk. zu haben. 4. Über die Natur und Zusammensetzung des roten Stoffes, welcher bei dieser Rk. auftritt, sind noch nähere Unterss. nötig. Die roten Prodd. unterscheiden sich durch verschiedene Farbennüancen u. durch die Löslichkeit in Ä. — Auch in der Indolreihe, Di- u. Triphenylmethanreihe, Anthracen-, Naphtalin-, Pyridin- und Chinolinreihe behält das Quecksilberreagens scheinbar seine Giltigkeit, was weiter untersucht wird. Schlieſslich sei noch erwähnt, daſs sich bei der fraglichen Rk. auch der Einfluſs der Struktur geltend macht, indem z. B. folgende Verbb. sich verschieden verhalten: a. $\alpha$-Naphtol giebt rote Färbung und roten Niederschlag; b. $\beta$-Naphtol giebt gelben Niederschlag; c. o-Oxychinolin giebt rote Färbung und roten Niederschlag; d. p-Oxychinolin giebt gelbe Färbung und gelben Niederschlag; e. $\alpha$-Oxychinolin (Carbostyril), welches die OH-Gruppe am Pyridinkern enthält, bleibt ungefärbt. (Ar. **228**. 9—22. 19/1. [11/11. 89.] Groningen.) Wachter.

**F. W. A. Woll**, *Milchfettbestimmung*. Vf. beschreibt die Short'sche Methode (Bied. **18**. 416) u. die Vorsichtsmaſsregeln, welche nötig sind, um verläſsliche Resultate zu bekommen und unangenehme Zufälle, wie Zerbrechen der Röhren zu vermeiden. (Bied. **19**. 64—65. Januar.) Sachsse.

**Julius Wolfmann**, *Zur Weinsäurebestimmung*. Vf. macht die folgenden Bemerkungen mit Bezug auf die Arbeit von Tóth (**90**. I. 446). Weinsteintitrationen,

besonders in stark gefärbten Weinsteinlsgg. sind mit Lackmustinktur allein nie genau. Tüpfelanalyse auf Lackmuspapierstreifen ist das Genaueste. Die humösen Substanzen haben ganz entschieden die Eigenschaft, einen immerhin beträchtlichen Teil Alkali zu binden. LORENZ und TÓTH würden zu denselben Schlüssen kommen, wenn sie die Rückstände der Weinsteinsäurefabrikation nach vollständigster Entfernung der Salzsäure titrieren würden. Die Methoden, welche, wie die von LORENZ, mit bestimmten Mengen von Essigsäure und A. zu arbeiten vorschreiben, sind nicht als wirkliche Lösung der Frage der Weinsteinsäurebestimmung aufzufassen. Der nach GOLDENBERG-GEROMONT ermittelte Gehalt entspricht dem fabrikatorisch ermittelten am besten, auch giebt diese Methode sonst die besten Resultate bei Analysen. Vf. versuchte noch, durch Titration von Weinsteinsäurelsg. mit Kaliumpermanganat eine schnelle Art der Untersuchung zu gewinnen, indes ohne Erfolg. Die noch immer vorhandenen organischen Substanzen scheinen dies verhindert zu haben. (ChZ. 14. 220. 15/2.) SACHSSE.

**Robert Bourcart** und **Eduard Mieg**, *Analyse der Weine.* Die Vff. erklären sich nach einer Kritik der direkten, gewichtsanalytischen Methoden der Extraktbestimmung im Wein rückhaltslos für die von FRESENIUS u. BORGMANN angegebene und von der Deutschen Weinkommission acceptierte Methode; bei Besprechung der indirekten Methoden (aus dem D. des entgeisteten Weines) geben sie der HAGER'schen Tabelle, deren Berechnung D. 1,46 für die Weinextraktivstoffe zu Grunde liegt, den Vorzug vor der SCHULTZE'schen Tabelle, welche ursprünglich nur für Bier berechnet ist u. nach ihrer Ansicht zu hohe Resultate liefert. (Thatsächlich liefert die HAGER'sche Tabelle nur für Weine mit geringem Extraktgehalt mit der direkten gewichtsanalytischen Methode übereinstimmende Resultate, während die SCHULTZE'sche Tabelle für extraktarme Weine zu hohe, für extraktreiche Weine annähernd richtige Extraktwerte liefert. Der Ref.) Darauf geben die Vff. eine Kontrollmethode zur Bestimmung des Extraktgehaltes in Weinen an, welche nach ihrer Erfahrung, namentlich für extraktreiche u. gezuckerte Weine, weniger für extraktärmere Weine von Wert ist, da für erstere die Tabellen von HAGER, SCHULTZE und HOUVART nicht aufgestellt worden sind. Die Prinzipien der Kontrollmethode der Vff. sind folgende: Addiert man bei der üblichen Weinanalyse die %-Zahlen der einzelnen Bestandteile des entgeisteten Weines, so erhält man nahezu die Summe der Extraktivstoffe. Der Rest besteht aus den nicht bestimmten gummi- und eiweißartigen Stoffen des Weines. Die D. der letzteren ist nicht genau bekannt und wird von den Vff. zu 1,46 angenommen; die Dichte der analytisch bestimmten Weinbestandteile ist dagegen bekannt. Berechnet man, um wieviel jeder dieser Bestandteile die Dichte des entgeisteten Weines vermehrt, u. summiert diese Zahlen, so erhält man eine Summe, welche, von der Dichte des entgeisteten Weines abgezogen, einen Rest von etwas mehr als 1 hinterläßt, d. h. die Dichte von W. plus eine kleine Menge, welche der Erhöhung der Dichte des Weines durch die analytisch nicht bestimmten Substanzen entspricht. Aus diesem Reste berechnen die Vff. die Menge der nicht bestimmten Substanzen. Für die analytisch bestimmten Weinbestandteile fanden die Vff. folgende Zahlen für D. Asche, D. 1,75; nicht flüchtige Säuren, D. 1,46; flüchtige Säuren, D. 1,05; Glycerin, D. 1,27; Tannin, D. 1,40; Zucker (Glukose), D. 1,3845; nicht analysierter Rest, D. 1,46 (angenommen).

Die Vff. bezeichnen die D. der Asche mit $\delta^{I}$, die gefundene Menge mit $q^{I}$

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| „ | „ | „ | „ fixen Säur. „ | $\delta^{II}$, | „ | „ | „ | $q^{II}$ |
| „ | „ | „ | „ flücht. „ | „ $\delta^{III}$, | „ | „ | „ | $q^{III}$ |
| „ | „ | „ | „ d. Glycerins „ | $\delta^{IV}$, | „ | „ | „ | $q^{IV}$ |
| „ | „ | „ | „ d. Tannins „ | $\delta^{V}$, | „ | „ | „ | $q^{V}$ |
| „ | „ | „ | „ d. Zuckers „ | $\delta^{VI}$, | „ | „ | „ | $q^{VI}$ |

$q$ g eines Bestandteiles vermehren das Gewicht von 100 ccm Wein um: $\frac{(\delta-1)q}{100}$, die

Summe der bestimmten Extraktivstoffe demnach vermehrt das Gewicht von 100 ccm um:

$$\frac{(\delta^{I}-1)q^{I}+(\delta^{II}-1)q^{II}+(\delta^{III}-1)q^{III}+(\delta^{IV}-1)q^{IV}+(\delta^{V}-1)q^{V}+(\delta^{VI}-1)q^{VI}}{100}=n.$$

Substrahiert man $n$ von der für die D. des entgeisteten Weines gefundenen Zahl, so bleibt $1+n^{I}$ übrig, wobei $n^{I}$ die Vermehrung der D. des entgeisteten Weines durch die unbestimmten Stoffe entspricht. Bezeichnet man die D. des letzteren mit $d$ und deren Menge mit $r$, so berechnet sich:

$$n^{I}=\frac{(d-1)r}{100},\ \text{woraus:}\ r=\frac{100\,n^{I}}{d-1}.$$

Die Summe der bestimmten Weinbestandteile plus $r$ mufs gleich dem gefundenen Gesamtextrakt sein.

Da ein Teil der fixen Säuren mit Basen verbunden ist u. dadurch der Titration entgeht, andererseits das Tannin doppelt angerechnet wird, einmal für sich und das andere Mal als fixe Säure, so mufs mit Rücksicht auf Tannin an Stelle von: $\frac{(\delta^{II}-1)q^{II}}{100}$ gesetzt werden: $\frac{(\delta^{II}-1)(q^{II}-q^{V})}{100}$ und an Stelle von: $\frac{(\delta^{II}-1)q^{II}}{100}$ gesetzt werden: $\frac{(\delta^{II}-1)q^{II}+q^{VII}}{100}$ mit Rücksicht auf Weinsäure, wobei $q^{VII}$ die Menge der gebundenen Weinsäure darstellt. Nach dieser Korrektion wird:

$$n=\frac{(\delta^{I}-1)q^{I}+(\delta^{II}-1)(q^{II}-q^{V}+q^{VII})+(\delta^{III}-1)q^{III}+(\delta^{IV}-1)q^{IV}+(\delta^{V}-1)q^{V}+(\delta^{VI}-1)q^{VI}}{100}.$$

| Beleganalysen | Extrakt gewichtsanal. | Extrakt nach HAGER | Extrakt nach SCHULTZE | Extrakt nach HOUDART | Extrakt nach Vff. berechnet |
|---|---|---|---|---|---|
| Bordeauxwein 84 | 2,26465 | 1,92 | 2,25 | 2,03 | 2,01723 |
| Malaga | 23,4520 | — | — | — | 23,29308 |
| Weifser Elsässerwein | 2,2092 | 1,90 | 2,23 | — | 2,04864 |

(Mulh. **59**. 547—58. [30/10.* 89.] Soc. ind. de Mulh.) HEFELMANN.

**Robert Bourcart**, *Neue Methode zur Titration des Alkohols durch Chromsäure.* Die Rk. von $CrO_3$ auf A. vollzieht sich nach folgenden Gleichungen:

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 = K_2Cr_2(SO_4)_4 + 4H_2O + 3O;$$
$$C_2H_6O + O = C_2H_4O + H_2O;$$
$$C_2H_4O + O = C_2H_4O_2\ \text{(Essigsäure)}.$$

1 Mol. A. benötigt $^2/_3$ Mol. $K_2Cr_2O_7$ zur Oxydation. Zur Ausführung der Oxydation bringt Vf. A. und Chromsäuregemisch in Röhren, welche an der Mündung fest verkorkt sind, eventuell einen mit mehreren kg-Gewichten beschwerten Kork tragen, mischt durch Bewegen die Flüssigkeiten vorsichtig durch und erhitzt 2 bis 3 Stunden im Wasserbade. Nachdem die Oxydation beendet ist, läfst man erkalten, spült den Inhalt in einen Kolben und verdünnt mit W., fügt eine zur Lsg. des frei werdenden J hinreichende Menge KJ hinzu und titriert das freie J mit Natriumthiosulfat unter Zusatz von Stärke bis zum Verschwinden der dunkelvioletten Farbe. Nach vollständiger Absättigung des J ist die Flüssigkeit nicht klar, sondern infolge der Gegenwart von Chromalaun türkisblau. $K_2Cr_2O_7$ wird in 5‰ iger, $H_2SO_4$ in 25 % iger, A. in ca. $^1/_2$ % iger Lsg. angewandt.

*Aldehyd* läfst sich wie A. unter nämlichen Versuchsbedingungen mit $CrO_3$ oxydieren und darauf titrieren. Reine Essigsäure wird von $CrO_3$ nicht angegriffen. — Die Methode des Vf.'s ergiebt bei Alk. Differenzen von + 1,5%, bei Aldehyd Differenzen von — 1 bis $1^1/_2$%. (Mulh. **59**. 558—62. [30*/10. 89.] Soc. ind. de Mulh.) HEFELMANN.

**F. Filsinger**, *Bestimmung des Glyceringehaltes in Rohglycerinen.* Im Anschluſs an seine früher (**89**. I. 233) gemachten Angaben teilt Vf. die Prüfungsresultate einer Anzahl Rohglycerine verschiedener Abstammung mit, wobei das vom Vf. modifizierte Permanganatverfahren und das Acetinverfahren in Anwendung kamen. Sämtliche Bestimmungen bestätigten die frühere Ansicht des Vf.'s, daſs das Acetinverfahren ungenaue, zu hohe Werte in Rohglycerinen liefert. Welche der zahlreichen Verunreinigungen in den Rohstoffen diese Abweichungen verursacht, ist schwer festzustellen, weil das Acetinverfahren möglichst wasserfreies Glycerin verlangt, und die Konzentrierung desselben nach einer Vereinigung kaum ohne Verlust bewerkstelligt werden kann. Dem HEHNER'schen Vorschlag, für die Analyse der Rohglycerine das Mittel aus dem Acetin- u. Dichromatverfahren, welches offenbar auf falscher Grundlage beruht, zu nehmen, vermag Vf. nicht beizustimmen, vielmehr hält derselbe noch eine weitere Prüfung, bez. Modifikation der Acetinmethode für erforderlich. (ChZ. **14**. 197. 12/2.) SACHSSE.

## Technische Chemie.

**Breneman**, *Fixation des atmosphärischen Stickstoffes.* Die Darst. von Cyaniden und Ammoniak aus dem Stickstoffe der Luft ist — wenn auch durchführbar im kleinen Maſsstabe — doch zur Verwertung im groſsen mit bis jetzt unüberwindlichen Schwierigkeiten verknüpft; Vf. kommt zu folgenden Schlüssen: 1. Die zur Bildung von Cyan erforderliche Temperatur liegt wahrscheinlich niedriger, als man bisher angenommen, sicherlich jedoch nicht unter der Rotgluthitze. Für Ammoniak ist eine gelinde Rotglut genügend. — 2. Die Ggw. freien Sauerstoffes wirkt in allen Fällen störend. — 3. W. in sehr kleinen Mengen verhindert die Bildung von Cyan nicht; ein Überschuſs an W. ist sehr wahrscheinlich notwendig bei der Synthese von Ammoniak. — 4. Lange währender Kontakt von Kohlenstoff und Stickstoff ist weniger wichtig, als gründliche Vermischung der auf einander einwirkenden Materien. — 5. Die Gegenwart einer starken Base ist essentiell; unter gewissen Umständen kann Ammoniak die Base vertreten, und so die Bildung von Ammoniumcyanid bewirken. — 6. Alkalien sind als Basen vorzuziehen, besonders Kalium; die Salze des letzteren werden nämlich bei niedrigerer Temperatur zu metallischem Kalium reduziert als die Salze des Natriums. — 7. Ammoniak und Cyan werden wahrscheinlich gebildet unter Umständen, welche sich unterscheiden bezüglich der Temperatur wie der Feuchtigkeit. — 8. Die Ggw. von Kohlenoxyd und reduzierenden Gasen ist im allgemeinen günstig; Sauerstoff dagegen sowie Kohlensäure und Dampf im Überschuſs wirken schädlich. Über den Einfluſs der schwefligen Säure, sowie des Schwefelwasserstoffes ist nichts bekannt; jedenfalls wirken jedoch dieselben nachteilig. — 9. Die Ggw. von Kohlenwasserstoffdämpfen ist günstig, und vermag unter gewissen Umständen die Bildung von Cyan und Ammoniak sogar bei Abwesenheit von Basen zu fördern. — 10. Über den Einfluſs des Druckes auf die in Frage stehenden Rkk. sind keine direkten Daten bekannt. In dieser Hinsicht würden Verss. lohnend sein. (JAm. 1889. 32; ApZ. Beil. Rep. d. Ph. **1**. 1—2.) ARENDT.

**Charles A. Fawsitt**, *Fixation des atmosphärischen Stickstoffes.* Vf. bespricht in seinem historischem Vortrage die Verwertung des N aus der Atmosphäre, den Abgasen der Schwefelsäurekammern, den Abgasen der Ammoniaksodaabsorptionstürme, den gewöhnlichen Verbrennungsprodd., z. B. der Hochöfen, und aus den Abgasen der O-Darst. aus $BaO_2$. Eine befriedigende praktische Lsg. der in wissenschaftlicher Hinsicht interessanten Frage ist bisher noch nicht erzielt worden. Wertvolle Beiträge zur Lsg. derselben verdankt man den neueren Arbeiten von MOND, READMAN und BRENEMAN (vorst. Ref.). (JSI. **9**. 30—34. [7/1.*] Glasgow a. Scottish Sektion.) HEFELMANN.

**Albert Vita**, *Über den Zink- und Bleigehalt von verbrannten Hochofengasen.* Zur Unters. der Verluste an Zink und Blei, die man beim Hochofenbetrieb erleidet, werden die Gase hinter dem Kaminventil von Cowperapparaten, wo ein weiterer Absatz von Zinkstaub wegen des grofsen Zuges nicht mehr eintritt, untersucht. Die Gase wurden mittels eines als Aspirator dienenden Fasses abgesaugt, und aus der Menge des abfliefsenden W. wurde die Menge der Gase bestimmt. Das abgesaugte Gas trat hintereinander durch fünf BUNSEN'sche Waschflaschen, die mit W., HCl, $HNO_3$, Bromsalzsäure und A. gefüllt waren. Gleichzeitig wurde eine Probe von verbranntem Gase und eine von unverbranntem Gichtgase entnommen und analysiert und daraus die Menge der in 24 Stunden gebildeten verbrannten Gase berechnet. Es ergab sich für 1 t Roheisen im Durschschnitt 13296 cbm verbrannten Gases mit einem Durchschnittsgehalt von 0,29006 g Zink in 1 cbm. Es gehen also auf 1 t Roheisen 3,89 kg Zink in den Gasen ab, und da der durchschnittliche Zinkgehalt der Beschickung für 1 t Roheisen 15 kg betrug, so entweichen 27% des in der Beschickung enthaltenen Zinks mit den Verbrennungsgasen. Durch einen Hochofen gehen in 24 Stunden 225,64 kg Zink mit dem Essenzug in Verlust. Dazu kommt, dafs diese Verlustquelle nicht die einzige ist; es gehen ferner Zink und Blei verloren durch das für den Hochofenbetrieb unvermeidliche Gichten, durch den wenn auch prozentisch geringen, doch der Menge wegen bedeutenden Zinkgehalt der Schlacke, durch den Übertritt von Zinkverbb. in das Mauerwerk, durch armen unverwertbaren Flugstaub, dadurch, dafs Zinkoxyd während des Abstiches durch die Stichöffnungen des Hochofens herausgeblasen wird und dann, wenn der Gichtverschlufs oder das Zentralabzugsrohr wegen Störungen im Betriebe längere Zeit geöffnet bleiben mufs. — Der Verlust an Blei durch die Verbrennungsgase wurde nur geschätzt, indem angenommen wurde, dafs das Verhältnis von Blei zu Zink dasselbe sei wie in den ärmsten Flugaschen, also 1 : 25. Daraus ergiebt sich ein Verlust von 360 g Blei für 1 t Roheisen, oder von 21 kg metalliischen Bleis für den Hochofen in 24 Stunden. Da die Beschickung für 1 t Roheisen 3,912 kg Blei enthielt, wären also 9,2% des Bleis in Verlust geraten. (ZAng. **90**. 69—71; Friedenshütte. 11/1.) BODLÄNDER.

**J. H. Washburn** u. **B. Tollens**, *Über den Rohrzucker des Maiskorns und über amerikanischen Süfsmais in verschiedenen Stadien der Reife.* Über den ersten Teil der vorliegenden Arbeit haben wir bereits früher (**89**. I. 841) berichtet. Vff. weisen in demselben nach, dafs nicht nur in dem amerikanischen Süfsmais, sondern auch in dem badischen Mais Rohrzucker vorkommt. Im zweiten Teile ihrer Abhandlung berichten Vff. über die Unters. des amerikanischen Süfsmaifs in verschiedenen Stadien der Reife, wodurch gleichzeitig ein Beitrag zu der pflanzenphysiologisch wichtigen Frage der Umwandlung der Bestandteile der Pflanzensamen beim Reifen geliefert wird. Es mufsten hierzu Stärke, Rohrzucker, Glykosen, Rohfaser, Protein, Fett und Asche gesondert bestimmt werden, wobei namentlich darauf zu achten war, Zers. und Umwandlung der Einzelbestandteile, Stärke, Dextrin, Rohrzucker, Glykosen ineinander während der Arbeit zu vermeiden. Zur Bestimmung des Fettes wurde im SOXHLET'schen Apparate mit Ä. entfettet. Der Rückstand (5—6 g) wurde in einen Kolben geschüttet, 0,04—0,05 g Magnesia zugegeben und sechsmal mit je 80 ccm 72%igem A. am Rückflufskühler ca. ½ Stunde gekocht. Die Auszüge werden abdestilliert u. der Rückstand in W. gelöst. Ein Teil dieser auf ein bestimmtes Volum gebrachten Lsg. dienten direkt zur Bestimmung der Glykose nach ALLIHN, ein anderer Teil nach der Inversion mittels HCl zur Rohrzuckerbestimmung ebenfalls nach der ALLIHN'schen Cu-Methode. Die Differenz zwischen dem Gesamtglykosegehalt nach dem zweiten Vers. und dem Gehalt an fertig gebildeter Glykose nach dem ersten Vers. wurde auf Rohrzucker umgerechnet. Zur Stärkebestimmung wurde die Stärke durch Malzextrakt in Lsg. gebracht, die Lsg. mittels HCl verzuckert u. die Glykose bestimmt. Von dieser Glykose wurde die nach früheren Verss. fertig gebildete

Glykose, sowie die aus Rohrzucker stammende abgezogen und der Rest auf Stärke umgerechnet. Die Bestimmung der Rohfaser, Asche und das Proteïn erfolgte nach bekannten Methoden.

Die untersuchten Süfsmaisproben werden bezeichnet mit I als ganz jung 9. Aug., II weniger reif 23. Aug., III weniger reif 30. Aug., IV reif 30. Sept. Die beigefügten Daten beziehen sich auf den Tag der Ernte. Aus den tabellarisch mitgeteilten Daten werden folgende Schlüsse gezogen. Alle Proben enthalten sowohl Glykose als auch Rohrzucker. Indes ist der Gehalt an diesen Zuckerarten in den jungen Proben ein sehr viel bedeutenderer als in den älteren, denn von 9,03% Glykose und 7,81% Rohzucker in Probe I sinkt der Gehalt auf 0,92% Glykose und 3,65% Rohrzucker in IV. Im Gegensatz hierzu ist in dem jungen Maiskorn der Gehalt an Stärke viel geringer als in dem reifen Süfsmais (20,28% in I, 63,37% in IV). Der Gehalt an Rohfaser sinkt regelmäfsig von 11,96% in I bis 3,27% in IV. Das Fett steigt von 3,51% in I auf 8,98% in IV. Man könnte folglich Umwandlung von Zuckerarten in Stärke annehmen, wenn nicht die prozentische Zunahme einiger Substanzen durch Einwanderungen derselben aus den Blättern erklärt werden mufs. Neben den direkt bestimmten Substanzen sind noch andere vorhanden, welche sich der Bestimmung entziehen, weil sie nicht wie Stärke, Dextrin u. a. beim Erwärmen mit HCl in Glykose übergehen. Diese somit nur aus der Differenz bestimmbaren Substanzen zeigen eigentümliche Veränderungen. Während nämlich bei I diese Differenz vom Hundert 20,4% beträgt, beträgt sie bei II 10,45%, bei III 8,82% und bei IV 4,97%, so dafs mit zunehmender Reife eine ziemlich regelmäfsige und bedeutende Abnahme dieses Verlustes stattfindet. Welcher Art diese Stoffe sind, ist bis jetzt ganz unbekannt, Vff. bezeichnen sie einstweilen als Gummi, obgleich das eigentliche Gummi bekanntlich mit Säure sich in reduzierende Zuckerarten verwandelt. (JLw. **37**. 508—24. 7/2.) SACHSSE.

**G. Lunge**, *Zur Denaturierung des Spiritus*. In der Schweiz ist das in Deutschland übliche Denaturierungsgemisch von Holzgeist und Pyridinbasen nicht, wie irrtümlich in der Arbeit von HOFMANN, KRÄMER und LOEWENHERZ (**90**. I. 233) angegeben, eingeführt worden; vielmehr hat die Schweizer Kommission zur Beratung der Frage der Denaturierung von Spiritus das deutsche Denaturierungsmittel einstimmig abgelehnt u. ein Steinkohlenteeröl von bestimmt festen Eigenschaften (nicht Petroleum) an Stelle des bisher angewendeten Steinkohlenteeröls von schwankender Zusammensetzung empfohlen. (ZAng. **90**. 71—72.) BODLÄNDER.

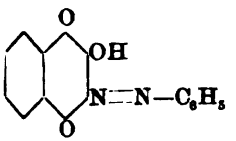
**Albert Scheurer**, *Thioflavin*. Dieser von CASELLA in Frankfurt hergestellte Farbstoff zeigt basische Eigenschaften, ist l. in W. u. A., sll. in Aceton u. Eisessig und fixiert sich mit grofser Leichtigkeit mit Tannin. Folgende Zusammenstellung giebt gute Resultate auf Baumwolle: 40 g Thioflavanilin, 50 g Tannin, 50 g W., 100 g Essigsäure, 60 g Acetin, 700 g Gummiwasser. Man dämpft u. passiert durch Brechweinsteinbad. Diese Mischung liefert ein ebenso lebhaftes Gelb wie Bleichromat und besitzt die wertvolle Eigenschaft, das Weifs des Gewebes nicht zu beschmutzen. Die Lichtechtheit ist wenigstens ebenso grofs wie diejenige des Indigküpenblaues. Vf. hält das Thioflavin für den besten der mit Tannin fixierbaren, gelben Farbstoffe wegen seiner Nuance, der leichten Verwendbarkeit, der grofsen Lichtechtheit u. der Eigenschaft, weifs nicht zu beschmutzen. (Mulh. **59**. 563. [29*/5. 89.] Soc. ind. de Mulh.) HEFELMANN.

**Fr. Kehrmann**, *Azofarbstoffe, welche die Chinongruppe enthalten*. Chromogene, d. h. Farbenerzeuger, welche infolge der Gegenwart eines Chromophoren, d. h. einer die Färbung hervorrufenden Gruppe im Molekül zur Farbstoffbildung befähigt sind, werden zu wirklichen Farbkörpern erst durch den Eintritt einer salzbildenden Atomgruppe, wie Hydroxyl, Amid, Carboxyl etc., ins Molekül. Als Chromophore gelten namentlich die Nitro-, Azo-, Azoxy-, u. Isonitrosogruppe, ferner die Chinongruppe

mit ihren Analogen: Chinonimid, Chinondiimid etc. In neuerer Zeit werden als chromophor häufig die Azingruppe u. die damit korrespondierenden Oxazin- u. Thiazingruppen bezeichnet, eine Anschauung, die nach dem Vf. keineswegs in allen Fällen klar zu Tage liegt.

Von grofsem theoretischen und praktischen Interesse ist es, zu untersuchen, in welcher Weise der Farbstoffcharakter modifiziert wird, wenn zugleich mit einer oder auch mehreren salzbildenden Gruppen nicht nur eine, sondern mehrere chromophore Gruppen in das Molekül des Farbstoffes eintreten. Gewisse Kombinationen von chromophoren Gruppen sind dabei bis jetzt der Aufmerksamkeit entgangen. So hat man bisher noch gar keine Farbstoffkörper untersucht, welche als Kombinationen von Azokörpern mit Chinonen aufzufassen sind. Der Grund liegt wohl in dem Fehlen einer Methode, welche es ermöglicht, in fertig gebildete Azokörper nachträglich die Chinongruppe einzuführen. Vor kurzem hat Vf. einige Beobachtungen gemacht, welche ihm die Darstellung hydroxylierter Azochinone ermöglicht haben. In Gemeinschaft mit Tiesler wurde gefunden (vgl. **90.** I. 115), dafs sich im Monochlor-p-dioxychinon das eine vorhandene Kernwasserstoffatom direkt substituieren läfst. Dieses Verhalten brachte Vf. auf den Gedanken, die Einw. von Diazolsgg. auf das Monochlordioxychinon zu untersuchen, und dabei hat sich gezeigt, dafs ganz nach Erwarten die glatte Bildung von gemischten Oxyazochinonen erfolgt, deren Unters. indes noch aussteht. Im Verfolg dieser Beobachtung wurde die Unters. auf eine Anzahl genauer, bekannter Oxychinone ausgedehnt, und es stellte sich heraus, dafs alle diejenigen Oxychinone auf Diazokörper einwirken, welche erstens natürlich substituierbaren H enthalten, u. in welchen sich aufserdem die Chinongruppe zugleich mit dem Hydroxyl in dem substitutionsfähigen Kern befindet. Die so erhaltenen Oxyazochinone sind rotgelb bis braunrot gefärbte, mehr oder weniger stark saure Farbstoffe, welche fast ohne Ausnahme in Alkalien in der Kälte l. sind u. krystallisierbare Salze bilden. Als Beispiele beschreibt Vf. einige vom $\beta$-Oxy-$\alpha$-naphtochinon sich ableitende Azofarbstoffe.

*Oxynaphtochinon-azobenzol* (siehe nebenstehende Formel). 1 Mol. Natriumsalz des Oxynaphtochinons wird in der 40—50 fachen Menge sd. W. gelöst u. mit einer mit Natriumacetat versetzten, keine freie HCl mehr enthaltenden Lsg. von 1 Mol. Diazobenzolchlorid vermischt, die Farbstoffbildung beginnt sofort und wird quantitativ. Der Farbstoff scheidet sich in Gestalt eines gelblichroten, flockigen, in W. unl. Nd. aus, welcher sich ziemlich leicht in sd. Eisessig auflöst und daraus in hellgranatroten Nädelchen vom F. 220—225° anschiefst. Zus. $C_{16}H_{10}N_2O_2$. Mit Diazobenzolsulfosäure erhält man bei gleichem Verfahren ein gelbes, in W. l. Na-Salz einer Sulfosäure des vorstehend beschriebenen Azokörpers. Diazoazobenzol aus p-Amidoazobenzol erzeugt einen braunroten, aus sd. Eisessig in kleinen Nädelchen mit grünem Flächenschimmer anschiefsenden Tetrazokörper. Sulfosäuren desselben, von gleicher Färbung, werden mittels Diazoazobenzolsulfosäure erhalten. Tetrazodiphenyl aus Benzidin liefert mit überschüssigem Oxynaphtochinon einen dunkelbraunroten, fast unl., flockigen Farbstoff, welcher unzweifelhaft als Tetrazodiphenyldisoxynaphtochinon aufgefafst werden mufs. (ChZ. **14**. 93. 22/1. 146—47. 1/2.) Sachsse.




**V. J. Basilewsky**, *Das Photographieren ohne Objektiv.* Die photographische Aufnahme von Maschinen, komplizierten Apparaten u. dgl. erheischt, wo es auf richtige Wiedergabe ankommt, sehr teuere Objektive. Indes hat man ein Behelf im Photographieren ohne Objektiv unter Anwendung einer 0,3—0,5 mm weiten Bohröffnung in einem dünnen Blättchen von Kupfer- oder Zinkblech. Dieses wird an der vorderen Wand befestigt, während die Rückwand ein Blatt Bromgelatinpapier trägt. Von der Entfernung beider, d. h. von der Fokusdistanz hängt sowohl die Gröfse des

Bildes als auch die Expositionsdauer ab. Das Verhältnis zwischen Größe der Öffnung und dem Fokus der größten Schärfe fand COLSON empirisch als:

$$f = \frac{Dd^2}{0{,}00081 \cdot D - d^2},$$

worin $D$ die Entfernung des aufzunehmenden Gegenstandes, $d$ den Öffnungsdurchmesser und $f$ den Fokus bedeutet. Vf. hingegen bestreitet auf Grund vorläufiger Unterss. die Existenz eines bestimmten Fokus für eine gegebene Öffnungsweite, da das Bild bei jeder beliebigen Fokusdistanz gleich scharf erscheine, und lediglich die Beleuchtung entscheidend sei. Vf.s Verss. geschahen mit einer Öffnungsweite von 0,4 mm und Fokusdistanz von 8, 16, 32, 45 cm bei Sonnenlicht. Als Entwickler diente Hydrochinon mit Soda. (Ž. **21**. II. 260—64.) JANEČEK.

**Ein neues Platintonsalz.** Seit kurzem kommt ein neues Platintonsalz in den Handel in Form eines gelblichen, stark sauer reagierenden Pulvers, dessen Lsg., an Stelle des Goldbades angewendet, purpurfarbene bis tiefschwarze Töne liefert. Damit getonte Aristobilder, von mattem Glanze abgezogen, sind den Platindrucken vorzuziehen. Zur Darst. des Bades wird der Inhalt des Gefäßes in 1 l W. gelöst oder, falls nur wenige Bilder zu tonen sind, in 100 ccm W. und verd., z. B. 25 g Lsg. mit 225 ccm W.; den Rest braucht man nach Erschöpfung des Bades zur Verstärkung desselben. Unter Abschluß direkten Sonnenlichtes ist selbst das konz. Bad sehr lange haltbar. Spuren von Fixiernatron machen es durch Färbung untauglich. Das Bad wird genau so wie das Goldbad angewendet. Der Abdruck wird im Dunkeln mit fließendem W. bis zum Verschwinden der Ag-Reaktion sorgfältigst ausgewaschen. Der gewaschene Abdruck wird in das Platinbad gebracht, öfters bewegt, und bei Erreichung des blauvioletten Tones herausgenommen, wodurch er dann eine rein schwarze Färbung erhält. Nach kräftigen Negativen entstehen die schönsten Töne. Vor dem Berühren der Abdrücke sind die Hände zu waschen; denn durch Salz z. B. wird die Tönung verzögert, durch Spuren Fixiernatron entstehen gelbe Flecke. Die getonten Abdrücke legt man in Salzlösung (eine Hand voll NaCl auf 1 l), fixiert darauf in Fixiernatron (100 g auf 1 l W.), für Purpurtöne in Fixiernatron (50 g auf 1 l W.). Das Fixierbad soll nur einmal gebraucht werden. Nach dem Fixieren legt man die Bilder wieder in Salzlsg. u. wäscht schließlich gut aus. (PhotA. **31**. 33—34. 1/2.) HEFELM.

**Eikonogenentwickler.** Der Eikonogenentwickler (**89**. II. 957) hat zwar den Eisenoxalat- und Hydrochinonentwickler noch nicht zu verdrängen vermocht, findet jedoch, nachdem die Haltbarkeit der Substanz durch verbesserte Darst. gehoben ist, mehr und mehr Aufnahme in der Praxis. Nach einem amerikanischen Autor ist derselbe allen anderen reduzierenden Substanzen überlegen, arbeitet schnell, giebt kräftige, brillante Negative, liefert gute Halbtöne und schöneres Detail als mit Pyro- oder Hydrochinon. Die beste Lsg. ist folgende: Vorratslösung: 950 ccm W., 120 g Natriumsulfit, 9 g $K_2CO_3$, 18 g $Na_2CO_3$. Entwickler: 60 ccm W., 60 ccm Vorratslösung, 3 g Eikonogen. Im gemischten Zustande hält sich der Entwickler einige Zeit und kann ohne Nachteil für mehrere Platten verwandt werden. Der gebrauchte Entwickler wird filtriert und ist dann vorzüglich für Diapositive geeignet. (PhotA. **31**. 34—36. 1/2.) HEFELMANN.

**Eikonogenentwickler.** 1. L. WARNECKE giebt folgendes Rezept: 100 g sd. W., 40 g Natriumsulfit, 20 g Eikonogen, 20 g KOH. Von dieser konz. Lsg. wird beim Gebrauch 1 Tl. mit 3—10 Tln. W. verd., je nachdem kräftigere oder weichere Negative erzeugt werden sollen. 2. JOHN CARBUTT. Für Diapositive u. Projektionsphotogramme giebt Vf. folgende Vorschrift: a. 600 ccm destilliertes W., 60 g krystallisiertes Natriumsulfit, 15 g krystallisiertes Eikonogen. b. 600 ccm destilliertes W., 24 g $K_2CO_3$. Zum Gebrauche mischt man von Nr. 1 und Nr. 2 gleiche Teile und setzt zu je 30 ccm des fertig gemischten Entwicklers 2—4 Tropfen einer 10%igen KBr-Lösung hinzu. (PhotA. **31**. 47. 1/2.) HEFELMANN.

**Anderson**, *Über den Ursprung des Petroleums.* Die Mitteilung enthält den Auszug eines Vortrags, welchen der Vf. über die bekannte Hypothese MENDELEJEFF's (B. **10**. 229) gehalten hat. Nach derselben ist das Petroleum nicht das Prod. eines Zersetzungsprozesses tierischer oder pflanzlicher Reste, sondern es ist entstanden durch Einw. von W. auf das im Erdinnern befindliche Kohlenstoffeisen und andere Kohlenstoffmetalle, welche mit dem in die Tiefe versinkenden W. unter Beihilfe von Druck und hoher Temperatur sich in Metalloxyd und Kohlenwasserstoffe umsetzen. Letztere sollen dann dampfförmig emporsteigen und sich in den überlagernden Gesteinen verdichten. (Msc. [4.] **3**. 1382—86. Nov. 89.) SACHSSE.

**W. A. Dixon**, *Einige Betrachtungen in betreff der Bildung der Kohle und der bituminösen Substanzen.* Die Annahme, daſs sämtliche verschiedenen Sorten Kohle aus Lignocellulose hervorgegangen sind und sich nur unterscheiden, weil die Atmosphärilien verschiedene Zeit auf dieselbe einwirkten, weil die Temperatur nicht in allen Fällen dieselbe, und der Druck ein mehr oder minder hoher war, ist nicht haltbar. Es ist nicht genügend berücksichtigt worden, daſs die Differenzen hauptsächlich durch die Art der verkohlten organischen Substanz bedingt worden. Vf. belegt dies durch Unters. von den drei verschiedenen kohlehaltigen Schichten von Joadja Creek (Australien); die untere besteht aus einer blätterigen Kohle, die mittlere aus bituminösem Schiefer und die obere aus einer bituminösen Kohle. Die drei Schichten liegen ungestört übereinander und sind also seit ihrer Ablagerung immer denselben Bedingungen ausgesetzt gewesen. Wenn sie trotzdem ganz verschiedenes Verhalten in physikalischer und chemischer Hinsicht zeigen, so kann dies nur aus einer Verschiedenheit der organischen Substanzen erklärt werden, aus denen sie entstanden sind.

Von den drei Sorten Kohlen, die technisch zur Gas-, Teer- oder Koksgewinnung der Dest. unterworfen werden, geben die bituminösen Kohlen viel niedrige aromatische KW-stoffe; sie enthalten auf einen Teil vergasbaren Kohlenstoff durchschnittlich zwei Teile Koks. Vf. hält sie für Umwandlungsprodd. von harzreichen Pflanzen, von denen die harzige Lignocellulose verkohlte, während das Cambium oder mehr cellulosereiche Teile gröſstenteils verwitterten. Die Cannelkohle, in der auf einen Teil vergasbaren Kohlenstoff 1,2—1,5 Teile Kokes kommen, ist wahrscheinlich aus Adipocellulose und Lignocellulose entstanden. Der Torbanit oder Kerosinschiefer zeichnet sich durch ein groſses Übergewicht des vergasbaren Kohlenstoffs über den Koks auf; er enthält 2,5—17 Teile des ersteren auf einen Teil des letzteren. Die Destillationsprodd. desselben sind fast gänzlich Fettderivate und enthalten viel festes Paraffin. Vf. glaubt deshalb, daſs die Kerosinschiefer von einer Wachs oder Öl erzeugenden Pflanze gebildet worden sind. (Proc. of Austral. Ass. for Adv. of Science, Sydney 1888; ChN. **60**. 263—64 u. 275—78.) BODLÄNDER.

**S. Taubes-Bârladu**, *Die Erdölquellen Rumäniens.* Die rumänischen Erdölquellen liegen am südlichen Abhange der Karpathen und stehen vermutlich mit der Ölzone Galiziens im Zusammenhang; sie enthalten 42—65% Petroleum, 5—20% Benzin u. 11—25% Paraffin. Aus 1115 ccm eines Rohöls wurden erhalten:

| | K. | $D^{15}$. |
|---|---|---|
| 158 ccm | 30—125 | 0,720 |
| 385 „ | 125—225 | 0,780 |
| 160 „ | 225—280 | 0,845 |
| 98 „ | 280—315 | 0,845. |

Die beiden mittleren Fraktionen, welche als Brennpetroleum zu betrachten sind, bilden also 48,88% des Ganzen, während die russischen Rohöle und 20% Brennpetroleum liefern. (ZAng. 1889. 605—6. Jena.) BODLÄNDER.

**D. Mendelejeff**, *Die gegenwärtige Lage und die Aussichten der kaukasischen Erdölindustrie.* Gegenüber von Gerüchten, welche über eine Erschöpfung der Erdölquellen von Baku verbreitet sind, weist Vf. auf den enormen Reichtum der Quellen in den bis jetzt betriebenen Feldern hin und auf die grofsen Gebiete nördlich und südlich vom Kaukasus, die voll von Naphta sind, und die wegen Transportschwierigkeiten und wegen des grofsen Reichtums der Quellen von Baku noch gar nicht erschlossen sind. Daraus, dafs die Schlammvulkane in der Nähe des Kaukasus in voller Thätigkeit seien, schliefst Vf., dafs die Prozesse im Erdinnern, denen das Öl seine Entstehung verdankt, noch fortbestehen. Wie das Auftreten von Petroleum in Nordamerika mit der Formation der Alleghanies in Zusammenhang steht, so am Kaukasus mit der dieses Gebirges. Die devonischen und silurischen Schichten in Pennsylvanien müfsten aber ärmer an Erdöl sein, als die jüngeren tertiären des Kaukasus, aus denen die Vorräte noch nicht durch Auswaschungen u. andere Einflüsse verloren gegangen seien. (JChInd. 1889. 753; ZAng. 1889. 650—53.) BODLÄNDER.

**F. Maxwell Lyte**, *Gefahr durch die Benutzung des Naturgases.* Das Gas strömt mit einem Druck von 200 engl. Pfund auf den Quadratzoll aus; daraus berechnet sich ein Druck von 358 436 571 engl. Tonnen auf die engl. Quadratmeile, gleich dem Gewicht eines ziemlich grofsen Berges. Wenn das Gas erschöpft sein wird, werden die oberen Schichten, die jetzt durch diesen Druck von unten getragen werden, plötzlich (?) zusammenstürzen, u. unendliches Unglück wird dabei entstehen. Dafs die Schichten unfähig sind, ihr eigenes Gewicht zu tragen, geht aus den zahlreichen Senkungen über verlassenen Kohlengruben und in salzführenden Gegenden hervor. Vf. glaubt, dafs die Quelle der Gasausströmungen durch den von oben darauf lastenden Druck verdichtete KW-stoffe sind. Dafs die Ausdehnung der Lager dieser fl. KW-stoffe eine sehr grofse ist, geht aus der Gleichmäfsigkeit der Zusammensetzung des Gases u. des Druckes, mit dem es ausströmt, hervor. Vf. rät, die Sachlage genauer zu untersuchen u., wenn sich seine Befürchtungen als begründet erweisen, lieber die Gasquellen zu schliefsen und zum Gebrauch der Kohle zurückzukehren. (ChN. **60**. 283—84.) BODLÄNDER.

**A. W. Damsky**, *Verbrennungswärme von Naphtarückständen.* Als Mittel aus vier Verbrennungen ergab sich die Verbrennungswärme von 1 g Naphtarückständen (bei konst. Druck) zu 10,57 cal. (8. Kongrefs rufs. Naturf. u. Ärzte in Petersburg. 6./18. Jan.; ChZ. **14**. 146. 1/2.) SACHSSE.

**H. Bunte**, *Bessere Verwertung von Ammoniak und Gaswasser.* Vf. hat in der Jahresversammlung des deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern in Stettin den Kommissionsbericht erstattet, und zwar auf Grund von Düngungsverss. von MÄRCKER, über welche wir kürzlich referiert haben (**90**. I. 181) und weiter auf Grund von Topfverss. WAGNER's, welche noch nicht ganz beendet sind, immerhin aber bereits Schlüsse zu ziehen gestatten, wie WAGNER den Vortragenden zu erklären autorisiert hat. WAGNER hat dem zufolge gefunden, dafs es praktisch vorkommende und praktisch herstellbare Verhältnisse giebt, unter welchen ein Kilogramm Ammoniakstickstoff genau den gleichen Mehrertrag liefert, wie ein Kilogramm Salpetersäurestickstoff. Das schwefelsaure Ammoniak gelangt nur dann zu ungehinderter Wirkung, wenn genügend kohlensaurer Kalk im Boden vorhanden ist (ähnlich spricht sich auch MÄRCKER aus). Das Natron des Chilesalpeters übt unter Umständen eine sehr vorteilhafte, teils direkte, teils indirekte Wirkung auf die Pflanzenentwickelung aus. (Gas. 1889. 1115—20. 4/1.) SACHSSE.

**G. C. Trewby**, *Wassergas in Amerika.* Während derzeit in England die Wassergasfrage zwar ungemein lebhaft erörtert, aber noch nicht praktisch durchgeführt wird, ist das carburierte Wassergas in allen namhaften Städten der Vereinigten Staaten und Canadas schon ein bedeutender Konkurrent des Kohlengases geworden; in New-York werden z. B. $^7/_8$ vom gesamten Gasverbrauch, in Toronto die Hälfte desselben

durch Wassergas gedeckt, in Washington etwa 35—50% im Winter. Wo Petroleumnaphta billig ist, befindet sich die Wassergasproduktion im Steigen. Die Rentabilität derselben liegt zunächst in der Billigkeit des Petroleums und ist fernerhin auch in dem Verlangen des Publikums nach einer höheren Leuchtkraft begründet. In New-York existieren drei ausschliefslich Wassergas produzierende Gesellschaften, eine vierte liefert zur Hälfte Wassergas. Die Leuchtkraft desselben beträgt 30 Kerzen, die des Steinkohlengases nur 16 Kerzen. Zu einer Beanstandung hat der hohe CO-Gehalt, 40% im reinen, 32% im carburierten Wassergase, im Staate Massaschusetts geführt, dessen Regierung in maximo 10% CO zuläfst; alle anderen Staaten haben die Verwendung von Wassergas genehmigt. Steinkohlengas enthält bekanntlich nur 6% CO. Nach einer historischen Aufzählung der Darstellungsmethoden des Wassergases beschreibt Vf. das in New-York mit Vorteil in Betrieb befindliche Verfahren von Meeze. Der Apparat besteht aus einer 20 Fufs langen, 18 Zoll weiten, runden Retorte, in deren Axe ein sechszölliges gufseisernes Rohr befestigt ist. Das Öl und der Wasserdampf werden durch dies Rohr in seiner ganzen Länge hindurch geführt und finden dann ihren Weg zurück zwischen der Aufsenwand des Rohres und der Retortenwand. Hier begegnen sie einer Anzahl Deflektoren, und ein grofser Teil des Dampfes bildet mit Öl ein sehr reiches Gas. Mit diesem Gas wird anderes, auf gewöhnliche Weise erzeugtes und in einem Gasbehälter erzeugtes Wassergas zusammengebracht, entweder in der Retorte oder in der Vorlage, und das Resultat ist ein Gas von 27 Kerzen Leuchtkraft. Mit diesem Verfahren will man schwere Öle und Petroleumsorten verwerten; es soll auch für das sehr schwere und wenig Naphta enthaltende russische Petroleum geeignet sein. Auf letzteres, sowie auf das in Ohio gefundene, an S reiche Limaöl, würde England angewiesen sein. Durch Herstellung von Schachten und Gebläsen für die Heizluft kann die Kohlengasproduktion leicht ohne wesentliche Anderung für die Wassergasproduktion verwertet werden. (Gas. 33. 24.) Hefelmann.

G. Jouanne, *Gasbereitung nach Dinsmore.* Das Verfahren ist in Widness, in Hoylake und anderen Orten Englands mit gutem Erfolg eingeführt. In einem Ofen mit sieben Retorten ist z. B. die Einrichtung so getroffen, dafs sechs davon Kohlen vergasen wie gewöhnlich; das erzeugte Gas gelangt in die Vorlage, von hier aus aber in die siebente Retorte, welche vorn und rückwärts Ansätze mit Rohren besitzt. Auf den flachen Boden der Retorte fällt ständig ein dünner Strahl Teer, welcher sich zum Teil sogleich vergast; das Teergas wird von dem Kohlengase mitgenommen u. reichert des letzteren Leuchtkraft erheblich an. Die Menge Teer, welche vergast werden kann, mufs durch Versuche festgestellt werden; ein Regulator läfst nur dies Quantum zulaufen, und zwar in einem feinen Strahle. Den Teer entnimmt man entweder direkt aus der Vorlage oder aus einem auf dem Ofen aufgestellten Teergefäfse. (Bei einem Ofen von sieben Retorten kann man etwa die Hälfte des erzeugten Teeres vergasen.) Der nicht vergaste Teil des Teeres giebt harten Teerkoks, welcher unter den übrigen Koks gemischt werden kann. Das Ausziehen dieses Koks braucht nur alle 10 bis 12 Stunden zu geschehen. Das Rohr, welches das Gas aus den sechs Kohlenretorten von der Vorlage in die siebente, die Teerretorte, führt, ist mit Beipafs versehen, so dafs die Anreicherung mit Teergas stattfinden oder auch umgangen werden kann. Die Teerretorte ist entweder eine obere oder seitliche Retorte. Will man z. B. den Prozefs für einen Block von sechs oder sieben Öfen einführen, so werden in einen Ofen nur Teerretorten gebaut, das Gas aus den übrigen Öfen gelangt hier zur Anreicherung. Das erhaltene Gas ist sehr permanent und widersteht der Kälte wie gewöhnliches Kohlengas, die Leuchtkraft ist erheblich höher als die des letzteren. Die Ausbeute an Gas ist etwa 34,4 cbm auf 100 kg Kohlen von 21—22 Kerzen Leuchtkraft bei 140 l stündlichem Konsum, während die Kohlen allein nur 15—16 Kerzen ergeben. (Le Gaz, **33**. 5; D. **274**. 551—52.) Arendt.

**Isaac Carr**, *Der Dinsmore-Prozeſs für die Fabrikation von Steinkohlengas.* Bei dem Prozeſs wird das wie gewöhnlich bereitete Gas durch eine aus feuerfestem Thon bestehende Retorte geleitet, die an der Eintrittsstelle des Gases auf 950—1000°, an der Austrittsstelle auf etwa 700° erhitzt wird. Dabei werden die von dem Gas mitgerissenen Teerdämpfe vergast, und es wird sowohl eine Vermehrung der Menge des erzeugten Gases, als auch eine Erhöhung von dessen Leuchtkraft, allerdings auf Kosten der Ausbeute an Teer erreicht. In den vom Vf. geleiteten Gaswerken wird ein Teil Dinsmoregas mit zwei Teilen gewöhnlichem Gas gemischt; die Gasausbeute ist dabei um 10%, die Leuchtkraft um 4—5 Normalkerzen gesteigert. Das gereinigte Dinsmoregas enthält 0,23 Volumproz. $CO_2$, 6,76% schwere KW-stoffe, 8,10% CO, 40,34% $CH_4$, 43,98% $H_2$, 0,59% Stickstoff. Naphtalinverstopfungen sind bei Anwendung des Gasgemisches nicht vorgekommen. (JSI. 8. 960—62. Liverpool. Sektion. 4/12. 89.) BODLÄNDER.

**N. H. Humphrys**, *Über die Reinigung des Leuchtgases.* Da die Gasproduktion im Winter eine drei- bis viermal so groſse ist, als im Sommer, das Gas aber immer dieselben Reinigungsapparate und daher im Winter schneller passiert, ist der Gehalt an $H_2S$ vor der Eisenreinigung im Winter gröſser. Vf. ermittelte denselben zu 1373 g in 100 cbm Gas, im Sommer zu 1007 g. Als Reinigungsmasse dient getrocknetes Rasenerz mit Sägespänen gemischt, mit 49% Eisenoxydhydrat. Die ausgenutzte M. enthielt 56% S, wobei der $H_2S$, zum Teil unter Anwendung von wenig Luft, zur ständigen Regeneration der M. entfernt wurde. (Journ. of Gaslighting 54. 50; ChZ. 13. Rep. 294.) BODLÄNDER.

**Watson Smith**, *Über Naphtalinverstopfungen in Gasleitungsröhren.* Verstopfungen der Leitungsröhren durch Absatz von Naphtalin werden zuweilen durch die Art der Kohle, die zur Vergasung kommt, verursacht. Entwickeln sich bei der Vergasung viel flüssige Teerprodukte, so reiſsen sie die im Gase verteilten Körnchen sublimierten Naphtalins eher nieder, als wenn die Menge der flüssigen Destillationsprodukte gering ist. Auch übt die Geschwindigkeit, mit der der Gasstrom die Leitungsröhren passiert, einen Einfluſs aus, weil bei langsamem Strome, wie er im Sommer herrscht, das Naphtalin sich schon in den weiteren Stellen der Hauptröhren absetzt; bei der im Winter eintretenden Beschleunigung des Stromes wird das abgesetzte Naphtalin wieder mitgerissen und verstopft dann namentlich gern solche engere Leitungsröhren, deren Brenner nur selten benutzt werden. Auch die Gröſse der Gasreservoire im Verhältnis zu dem Verbrauch an Gas ist von Einfluſs, da, je länger das Gas in dem Vorrataraum bleibt, es um so mehr von dem darin suspendierten Naphtalin befreit wird. (JSI. 8. 949—50. London. Sekt. 2/12. 89.) BODLÄNDER.

**G. Lunge**, *Notizen von der Pariser Weltausstellung. Seifen, Kerzen, fette Öle, Mineralöle, Paraffin u. dgl.* Vf. giebt eine Beschreibung der in Marseille üblichen Art der Seifenfabrikation und Glyceringewinnung, auf die hier nur verwiesen werden kann. Zur Darst. von *Stearin* ist in der Fabrik von de Milly das Problem der wss. Verseifung vollständig gelöst. Die Autoklaven, die das Gemenge von W. u. Fettkörpern enthalten, arbeiten bei 15 Atmosphären, d. h. bei 200°, und der Inhalt wird durch einen Strom hochgespannten Dampfes auf dieser Temperatur erhalten und in beständiger Bewegung erhalten. Der austretende Dampf kondensiert sich in einer Spirale, die in Glycerinw. liegt und dasselbe durch die Kondensationswärme eindampft. Wichtige Verbesserungen sind bei der Kühlung eingeführt, durch welche die *Stearinsäure* vollständiger aus der *Ölsäure* ausgeschieden wird. Bei der Destillation von *Petroleum* in der Soc. au des huiles minerales de Colombes wird der 17% betragende Rückstand lange Zeit auf einer Temperatur von 300° erhalten, durch welche Zers. bewirkt werden, als deren Prod. 71% des Rückstandes an Destillat von D. >0,813, 9% schwere schmierige Öle und Harze und 10% Koks zu Heiz- und Elektrizitätszwecken gewonnen werden. Die Firma Lancelot frères und Cie. be-

reitet durch längere Erhitzung von Petroleum-Destillationsrückständen auf 80° (zur Entfernung aller leichten Öle) und durch zehn Tage dauernde Behandlung mit fein gepulvertem Thon eine *Petreolin* genannte Substanz, die etwas gröfsere Konsistenz besitzt als Vaseline, vollkommen neutral, geruch- und geschmacklos ist, bei 35° sd. und bei 300° ohne Rückstand destilliert; $D^{50}$. 0,840. Sie wird für therapeutische Zwecke u. zum Ausziehen von Wohlgerüchen aus Blumen verwandt. RAKYMACKERS und Cie. in Schärbeck haben ein Patent angemeldet, wonach Mineralöl durch Oxydation verseifbar gemacht werden soll; die *Mineralseife* soll alle Vorzüge der Oleïnseife teilen und nur halb so viel kosten. Näheres über diese, wenn ausführbar, sehr wichtige Erfindung ist noch nicht bekannt. (ZAng. 1890. 37—42.) BODLÄNDER.

**Borchers**, *Verwertung des Wollschweifses.* In den Wollwäschereien erhält man ein Waschwasser, welches aus der Wolle das Wollfett, organische Kalisalze und die mechanischen Verunreinigungen der Wolle aufgenommen hat. Die ursprüngliche Benutzung des Waschwassers als Düngemittel ist jetzt aufgegeben, weil der durch die Kalisalze gebotene Nutzen aufgehoben wird durch den Nachteil, dafs der Boden durch das Fett verschmiert wird. Das Eindampfen und Calcinieren der Waschwässer zur Gewinnung von Pottasche ist nicht sehr rentabel, wird aber noch ausgeführt. Die Verwendung des Fettes hat Schwierigkeiten, weil dasselbe ein Gemenge von verseifbaren und unverseifbaren Stoffen (Cholesterin) ist. Zur Trennung werden Zentrifugen benutzt, bei denen man die unverseifbaren Fette in einem rahmartigen Zustande mit Wasser gemischt erhält und auf Lanolin verarbeitet. Man kann die Trennung der verseifbaren und unverseifbaren Fette auch durch Lösungsmittel vornehmen. Vf. schlägt vor, ein von Paraffin befreites hochsiedendes Steinöl mit dem Wollfett in der Wärme zu mischen und die Lsg. von dem unl. gebliebenen Teile durch Filtration und Pressen bei Temperaturen unter 15° zu trennen. Der unl. Teil bildet ein vorzügliches Einfettungsmittel für Leder; die Lsg. der verseifbaren Fette in Steinöl kann mit bestem Erfolge in der Wollwäscherei selbst als Einfettungsmittel benutzt werden. Es ist leicht emulgierbar, neutral, frei von färbenden Stoffen und ein gutes Schmiermittel. — Zur Nutzbarmachung sämtlicher Bestandteile des Waschwassers, wobei aber zur Reinigung der Wolle nur Pottasche, Kaliseife oder andere Kaliverbb. angewendet werden dürfen, wird dem Wasser Superphosphat oder technische Phosphorsäure zugesetzt. Dabei entsteht ein Nd. von neutralem Calciumphosphat und anderen Phosphaten, der die unl. stickstoffreichen Bestandteile mitreifst und ein wertvolles Düngemittel bildet; die Lsg. enthält neutrales Kaliumphosphat und kann nach Zusatz von wenig Pottasche wieder zum Waschen benuzt oder auf Kaliphosphat verarbeitet werden; das Wollfett und die freien Fettsäuren schwimmen auf der Fl. und lassen sich leicht abscheiden. Zum Schlufs erwähnt Vf. das Verfahren von ROHARD, wonach das Wollfett mit $H_2S$ behandelt wird und dann ein Prod. giebt, welches durch Soda leicht unter Entwickelung von $CO_2$ verseift wird. Man kann auch das Wollfett direkt mit Alkalisulfhydraten verseifen, ohne dafs $H_2S$ entweicht. Die entstehende Seife schäumt nach dem Vf. sehr wenig, hat einen schwachen unangenehmen Geruch und besitzt aufser vielleicht zu Heilzwecken keinen Vorzug vor gewöhnlicher Seife. (ZAng. 1890. 96—100. [4/12.* 89.].) BODLÄNDER.

**A. Frank**, *Über künstliche Seiden.* Vf. bespricht die nach Verfahren von CHARDONNET (87. 1580) aus Schiefsbaumwolle hergestellte künstliche Seide. Die aus sechs Einzelfäden bestehenden Fäden sind sehr fest und elastisch. Das Material nimmt Farbstoffe sehr gut an und hat auch in bezug auf Glanz und Griff eine überraschende Ähnlichkeit mit Seide. Bedenklich bei der Sache ist nur, dafs man es doch immer mit einem zwar nach Möglichkeit denitrierten, aber doch noch explosiven und entzündlichen Nitrokörper zu thun hat, der in bezug auf Feuergefährlichkeit mindestens dem Celluloid gleichkommt. Minder gefährlich und dabei sehr effektvoll erscheinen dagegen Gewebe, bei denen der Kettenfaden aus animalischer Seide, der Schlufsfaden

aus Schiefsbaumwolle besteht. Vielleicht gelingt es später, den Fäden durch weitergehende Denitrierung einen Teil ihrer bedenklichen Eigenschaften zu entziehen. Andererseits könnte für ganz bestimmte technische Zwecke auch ein sehr leicht brennbares Material Vorzüge haben, wie z. B. für die jetzt zur Artilleriemunition benutzten Pulverbeutel, für die man jetzt feinste seidene Müllergaze benutzt, die aber durch langsames Verbrennen und Nachglimmen manche Unbequemlichkeit herbeiführt. (VGw. Sitzungsber. vom 2/12. 89. 265—66.) SACHSSE.

**F. Brownsword** und **J. B. Cohen**, *Destillationsprodukt von Harz.* Die Vff. fanden in den wss. Destillaten eines Harzes Essigsäure, einmal wenig mehr als 1%, ein anderes Mal 12%, welche die eiserne Vorlage und bleierne Röhre der Retorte augenscheinlich angegriffen hatte. (JSI. **9**. 16. [7/1.] Manchester Sektion.) HEFELM.

**Edmund Campe**, *Fettschwärze.* Um Leder jeglicher Art stets schwarz zu erhalten, benutzt Vf. für seinen Haushalt eine Lsg. von harzsaurem Eisen in Vaseline. Damit eingeriebenes Schuhwerk erhält eine schöne tiefe Schwärze, bleibt stets sehr weich und kann, ohne dafs der Glanz der Wichse irgendwie alteriert wird, sofort wieder gewichst werden. Zur Bereitung des harzsauren Eisens stellt man durch Kochen von krystallisierter Soda mit Kolophonium im Verhältnis von 1 krystallisierter Soda zu 2½ Kolophonium und der nötigen Menge Wasser zuerst eine Harzseife dar, und zwar mufs man das zerkleinerte Kolophonium partienweise zusetzen und ca. 3 Stdn. kochen, bis eine klare Lsg. entstanden. Diese noch heifse Lsg. fällt man mit einer Lsg. von Eisenvitriol (ca. 1 : 5) läfst absetzen, wäscht das ausgefällte Harzeisen noch einmal mit heifsem Wasser und läfst auf einen Spitzbeutel gut abtrocknen. Nach 2—3 Tagen nimmt man dasselbe auf flache Porzellanteller u. läfst an der Luft abtrocknen. Im trockenen Zustande läfst sich dasselbe sehr leicht mit gelber Vaseline verreiben, und setzt Vf. des Ansehens halber eine Kleinigkeit calcinierten Rufs hinzu.

Es genügen 5—6% an harzsaurem Eisen, um den Effekt zu erzielen. Für den Handverkauf kann man die Dosen noch mit etwas Nitrobenzol parfümieren. Ein Versuch mit oleïnsaurem Eisen gab nicht das gewünschte Resultat und empfiehlt Vf. deshalb, beim harzsauren Eisen zu bleiben, trotzdem die Darstellung desselben umständlicher ist als die Fällung einer Kernseifenlsg. Es dürfte nicht schwer halten, diese Fettschwärze zu einem guten Handverkaufsartikel zu machen, denn schönes schwarzes Schuhwerk liebt jeder, aufserdem eignet sich dasselbe ja auch für Pferdegeschirre, Lederzeug jeglicher Art; auch existiert nach Vf. noch keine derartige Schwärze im Handel. Statt des calcinierten Rufses kann man auch fettlösliches Anilinblau verwenden. (ChDr.; BIGw. **21**. 741.) ARENDT.

## Patente.

**C. Bennert**, Hebburn-on-Tyne, England. *Darstellung eines wasserlöslichen, grünen Farbstoffes aus dem Farbkörper des Patentes Nr. 48 802.* Um den schwefelhaltigen, grünen Farbkörper des Hauptpatentes in eine zum Färben und Drucken geeignete Form zu bringen, wird derselbe sulfuriert. Die erhaltenen Sulfosäuren färben Wolle im sauren Bade olivgrün. (Pbl. **11**. 21. DRP. 49 966. 23/10. 88. Zus.-Pat.)

**Farbenfabriken, vorm. F. Bayer & Co.**, Elberfeld. *Darstellung wasserlöslicher, indulinartiger Farbstoffe.* Werden p-Phenylen- u. p-Toluylendiamin mit schwachen Oxydationsmitteln wie Chloranil, Dichlornaphtochinon, Chinon u. Naphtochinonimid bei 150—180° zusammengeschmolzen, so werden durch Auflösen der mit Wasser ausgekochten Schmelze in Salzsäure u. darauf folgendes Aussalzen wasserlösliche, grünblaue, indulinartige Farbstoffe erhalten. (Pbl. **11**. 21. DRP. 49 969. 7/2. 89.)

**J. R. Geigy & Co.**, Basel, Schweiz. *Darstellung beizenfärbender Triphenylmethanfarbstoffe.* Die Farbstoffe sind Tricarbonsäuren des Aurins und seiner Homologen.

Dieselben werden gewonnen durch gemeinsame Oxydation von Salicylsäure oder β-Kresotinsäure mit einem der folgenden Methanderivate: Methylalkohol, Formaldehyd, Methylal, Dioxydiphenyl-, bezw. Dioxyditolylmethandicarbonsäure in schwefelsaurer Lösung vermittels salpetriger Säure. Als Farbstoffe werden besonders die Ammoniaksalze der erhaltenen Säuren verwendet. Mit Metalloxyden geben sie lebhaft gefärbte Lacke, von denen besonders die Chromlacke durch Seifenechtheit ausgezeichnet sind. (Pbl. **11**. 21. DRP. 49 970. 26/2. 89.)

**O. N. Witt**, Westend-Charlottenburg. *Darstellung von Metallbeizen färbenden Azofarbstoffen aus α-β-Dioxynaphtalin.* Die aus Diazoverbindungen (aus Anilin, p-Nitranilin, aromatischen Amidosulfosäuren, und Ortho-(αβ)-Dioxynaphtalin (β-Naphtohydrochinon) dargestellten Farbstoffe vereinigen sich mit den Metalloxyden der Eisengruppe, ganz besonders aber mit Chromoxyd u. basischen Chromsalzen zu roten bis blauvioletten Lacken, welche sich durch grofse Echtheit auszeichnen. Diejenigen, welche eine oder mehrere Sulfogruppen enthalten, eignen sich hauptsächlich zum Drucken und Färben auf Wolle, während die nicht sulfurierten zur Anwendung auf Baumwolle geeigneter sind. (Pbl. **11**. 21. DRP. 49 979. 3/2. 89.)

**G. Tall**, Chester, Grafschaft Chester, und **W. Ph. Thompson**, Liverpool, Grafschaft Lancaster, England. *Reinigen von Baumwollsamenöl.* Das auf bekannte Weise mit Alkalicarbonaten gereinigte Baumwollsamenöl besitzt noch eine orangerote Farbe. Um diese zu beseitigen, rührt man das Öl mit der gleichen Menge schwach milchigen Kalkwassers durch, läfst absetzen, entfernt das Kalkwasser wieder und erhitzt das Öl dann mit ganz trockener Walkerde auf 150—180° C., wobei es die letzten Spuren von Farbstoff u. unangenehmem Beigeschmack verliert. (Pbl. **10**. 730. DRP. 49 012. 18/7. 88.)

**Ch. F. Hengst**, Plumstead, England, *rauch- und flammloses Schiefspulver.* Man nitriert Strohstoff, besonders von Haferstroh, durch Behandeln mit einem Gemisch von Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure in bekannter Weise, wäscht zur Befreiung von Säuren zunächst mit W. und kocht darauf noch mit demselben aus, wäscht weiter mit einer Lsg. von Kaliumcarbonat und behandelt nun 2—6 Stunden lang mit einer Lsg., welche auf 1000 l W. etwa 12½ kg Kaliumnitrat, 3½ kg Kaliumchlorat, 12½ kg Zinksulfat und 12½ kg Kaliumpermanganat enthält. Die erhaltene M. wird durch Pressen von möglichst allem W. befreit, pulverisiert, gekörnt und getrocknet und ist dann fertig zum Gebrauch für Kriegsschufswaffen. (Pbl. **10**. 612. DRP. 48 265. 3/3. 88.)

**E. Bergmann**, Chemnitz i. S., *Darstellung einer Komposition von ätherischen oder anderen flüchtigen Ölen, um dieselben wasserlöslich zu machen.* Man vermischt Terpentinöl oder ein anderes ätherisches Öl mit Ricinusöl oder einem Gemisch desselben mit einem anderen Öl oder Fett, behandelt das Gemisch mit konzentrierter Schwefelsäure, wäscht das erhaltene Prod. mit Salzlsg. und übersättigt es mit Ammoniak. Man kann auch das Terpentinöl zuletzt, nach dem Zusatz von Ammoniak, hinzufügen. Die Komposition besitzt die Wirkung einer Seife und die lösende Wirkung des Terpentinöls; sie soll mit reinem W. klar mischbar sein, solange der Gehalt an ätherischem Öl die Hälfte des fetten Öles im Gemische nicht übersteigt. (Pbl. **10**. 781. DRP. 48 827. 10/11. 88.)

**J. Hauff**, Feuerbach bei Stuttgart. *Konservierung gerbstoffhaltiger Extrakte und gerbstoffhaltiger Flüssigkeiten, welche in der Gerberei Verwendung finden.* Die Konservierung wird durch einen verhältnismäfsig geringen Zusatz von Kresotinsäuren, Oxynaphtoëäsäuren und deren löslichen Salzen zu den betreffenden gerbstoffhaltigen Brühen und Extrakten bewirkt. (Pbl. **10**. 656. DRP. 48 897. 12/12. 88.)

**F. Gaens**, Hamburg. *Herstellung eines Schiefspulvers aus Kalisalpeter, humussaurem Ammoniak und Nitrocellulose.* Das Schiefspulver wird hergestellt aus etwa 60 Gewichtsteilen Kalisalpeter, 25 Gewichtsteilen Nitrocellulose von der Nitrierungsstufe der Kollodiumwolle und 15 Gewichtsteilen humussaurem Ammoniak.

Letzteres wird billig in bekannter Weise (siehe v. Fehling, Handwörterbuch, 3. 714) aus Torf hergestellt, welcher zu dem Zwecke zuerst mit heifsem Wasser ausgelaugt und dann mit kohlensaurem Natron ausgekocht wird. Die hierdurch erhaltene schwarzbraune alkalische Lösung wird nach dem Absetzen der ungelösten Teile durch Zusatz einer beliebigen Säure neutralisiert, worauf sich das sogenannte humussaure Ammoniak als fein verteilter brauner Niederschlag ausscheidet, der dann

noch gewaschen, filtriert und getrocknet wird. Die Nitrocellulose wird in Essigäther bis zur Gallertkonsistenz gelöst und mit den beiden anderen Bestandteilen innig gemischt und zu einer plastischen Masse verarbeitet, welche sodann gepreſst, gekörnt und getrocknet wird. (Pbl. **10**. 665. DRP. 48933. 19/3. 89.)

**S. A. A. Blandy**, London. *Darstellung einer Komposition für künstliches Leder.* Dieses künstliche Leder soll zur Fabrikation von Sohlen und Absätzen für Schuhwerk verwendet werden und wird durch allmähliches Zusammenschmelzen von 1 Teil Asphalt, 1 Tl. Pech, 1 Tl. Kolophonium oder schwarzem Harz, 1 Tl. Gips, 2 Tln. Guttapercha und $^1/_8$ Tl. Antimonsulfid, Durchrühren, Ausgieſsen der Mischung in Formen und Auswalzen zu Platten hergestellt. Will man die Härte der Mischung erhöhen, so läſst man $^1/_4$ Tl. der Guttapercha fort und fügt eine geringe Menge Schwefel hinzu. (Pbl. **10**. 783. DRP. 49162. 8/3. 89.)

**A. v. Rad**, Pfersee b. Augsburg, und **G. Hauser**, Augsburg. *Darstellung von Fluor-Antimondoppelsalzen.* Die Bildung dieser neuen Doppelsalze beruht auf der bisher unbekannten Erscheinung, daſs konzentrierte Flussäure aus Alkaliphosphaten Phosphorsäure auszutreiben imstande ist. Zur Darst. der Doppelsalze: $8SbFl_3.2NH_4Fl$, $8SbFl_3.2NaFl$, $8SbFl_3.2KFl$, werden Ammonium-, bezw. Natrium- oder Kaliumphosphat und Antimonoxyd in Fluorwasserstoffsäure in den aus den obigen Formeln sich ergebenden Mengenverhältnissen aufgelöst. Die Krystallisation beginnt sogleich mit dem Erkalten der Lsg. und wiederholt sich in der abgegossenen Lauge nach einigem Abdampfen bis auf einen geringen Rest, der aus freier Phosphorsäure besteht. (Pbl. **11**. 87. DRP. 50281. 15/7. 88.)

**Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer**, Grünau bei Berlin. *Darstellung der Naphtalin-α-sulfosäure.* Zur Darst. der Naphtalin-α-monosulfosäure wird fein gemahlenes u. durch ein Sieb von 0,5 mm Maschenweite geworfenes Naphtalin mit englischer Schwefelsäure, mit Gemischen von englischer und rauchender Schwefelsäure oder ausschlieſslich mit so viel rauchender Schwefelsäure, daſs ihr Gesamtgehalt an Anhydrid höchstens 80 Tle. auf 128 Tle. des angewendeten Naphtalins beträgt, bei Temperaturen unterhalb 70° C. so lange durchgerührt, bis sich alles an der Oberfläche schwimmende Naphtalin gelöst hat. Es soll ohne Mehraufwand von Material, bei geringerem Brennmaterialverbrauch und weniger Arbeit direkt ein viel reineres Produkt als bei dem früheren Verfahren erhalten werden. (Pbl. **11**. 126. DRP. 50411. 6/2. 89.)

**P. de Wilde**, Brüssel. *Darstellung von Salzsäure und Magnesia aus Chlormagnesium.* Nach dem Patente 17058 (von Eschellmann) wird ein Gemisch von Chlormagnesium und Magnesiumsulfat behufs Gewinnung von Salzsäure erhitzt, worauf aus dem Rückstande mit kochendem W. Magnesiumsulfat ausgezogen wird, während Magnesia verbleibt. Nach dem Patent 41351 (Kontheb, **88**. 134) wird ein Gemisch von wasserhaltigem Chlorcalcium mit wasserhaltigem Chlormagnesium zur Darst. von Salzsäure erhitzt und aus dem Rückstande Chlorcalcium ausgelaugt, welches wie das ausgelaugte Magnesiumsulfat des Patentes 17058 in den Prozeſs zurückkehrt. Statt das basische Magnesiumsulfat (Patent 17058) oder das Gemenge von Chlorcalcium und Magnesia (Patent 41351) wie vorstehend beschrieben auszulaugen, werden die Rückstände wiederholt zur Zers. von neuen Mengen Chlormagnesium durch Vermischen derselben mit Chlormagnesiumlauge und Calcinieren des Gemenges benutzt. (Pbl. **11**. 68. DRP. 50155. 21/5. 89.)

## Notizen.

**Franke, Müller, M. Thiel** und **Herberger**, *Über die Trocknung der Rübenschnitzel und den Apparat von Büttner & Meyer.* (Bied. **18**. 848.)

**Géza v. Horváth**, *Über amerikanische Reben und ihre Widerstandsfähigkeit gegen die Phylloxera.* (Bied. **18**. 560—62.)

**Heinzelmann**, *Über die Verwendung von gipshaltigem Wasser zum Einquellen der Gerste.* (Bied. **18**. 504. Juli. 89.)

Schluſs der Redaktion: den 25. Februar 1890.

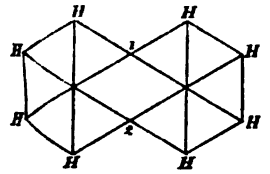
# Chemisches Central-Blatt.

1890 Band I. No. 12. 19. März.


## Übersichten.

### Organische Chemie.

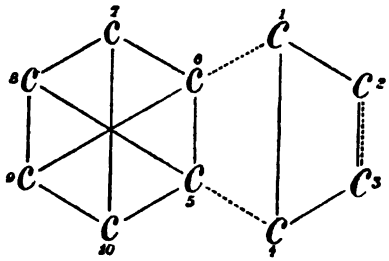
**Über die Konstitution des Benzols,** von V. WACHTER. (Forts.) 3. *Die Diagonalformel,* von A. CLAUS. In dieser oben sub III. gegebenen Formel ist jedes Kohlenstoffatom mit drei Kohlenstoffatomen verknüpft, die unter sich in direkter Bindung stehen. Sie entspricht der Gleichwertigkeit der sechs Wasserstoffatome und läfst ein Naphtalinschema zu:



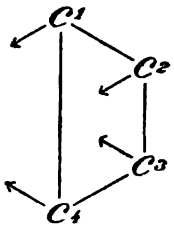
(nach LAUBENHEIMER s. u.)

Die neun einfachen Bindungen im Benzol sind nach CLAUS (B. **15**. 1405) nicht sämtlich untereinander gleichwertig, sondern sechs derselben sind gleich und vermitteln den Zusammenhang zu einem geschlossenen Ringe, während die anderen drei — auch wieder untereinander gleichwertig, von den sechs ersteren aber wesentlich verschieden — je zwei gegenüber stehende Kohlenstoffatome verbinden, wie es die drei in einem Punkte sich schneidenden Diagonalen darstellen. Die Annahme, dafs die sechs Kohlenstoffatome in einer Ebene liegen, ist mit dieser Anschauung nicht bedingt. Bei Bild. der Additionsprodukte werden die durch die Diagonalen ausgedrückten Bindungen — zentrale Bindungen — gelöst, so dafs in den Hexaadditionsprodukten die ringförmige Bindung noch unverändert bleibt. Wird auch diese noch an einer Stelle gelöst, so ist der Übergang in die Fettreihe mit der Entstehung einer offenen Kette vollendet. Da bei den Additionsprodukten die zentralen Bindungen gelöst werden, so fällt dieses nicht mit dem Begriffe der Lag. der gewöhnlichen einfachen Bindungen zusammen, so dafs also der von KEKULÉ (B. **2**. 364) den anderen Benzolformeln gemachte Vorwurf hierfür nicht gilt. Hinsichtlich des Naphtalins sprechen gewisse Thatsachen dafür, dafs in dieser Verb. nicht alle Kohlenstoffatome wie Benzolkohlenstoffatome funktionieren, sondern dafs einige derselben sich in ihrem Verhalten in gewissem Sinne den Kohlenstoffatomen fetter Bindung nähern. CLAUS giebt daher dem Naphtalin folgende Formel (I):

I

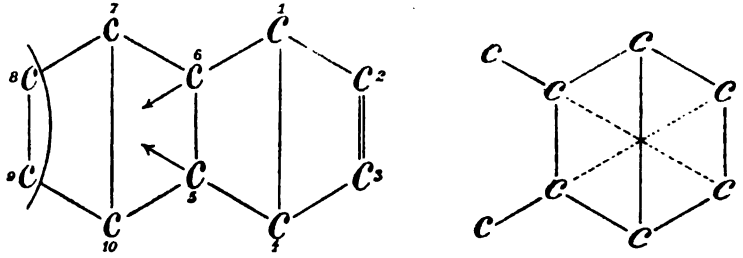


II



und ist dasselbe aus zwei Benzolkernen so entstanden, dafs aus dem einen zwei Kohlenstoffatome abgespalten wurden, so dafs der obige Rest (II) übrig bleibt:

Letzterer lagert sich dann mit den freien Valenzen von $C_1$ und $C_4$ an zwei in o-Stellung befindliche Kohlenstoffatome des anderen Benzolkernes an, während sich die beiden frei gewordenen Valenzen von $C_2$ und $C_3$ gegenseitig binden. Diese neu gebildeten Bindungen sind in der Naphtalinformel mit punktierten Linien bezeichnet. Den Kohlenstoffatomen $C_1$, $C_2$, $C_3$ und $C_4$ kommen diejenigen Funktionen zu, welche von denen aromatisch gebundener Kohlenstoffatome abweichen. Werden nun z. B. durch Oxydation die Kohlenstoffatome $C_8$ und $C_9$ abgespalten, so kann dann aus dem rechts stehenden Teile wieder ein normaler Benzolkern hervorgehen, indem die zentralen Bindungen wieder hergestellt werden:



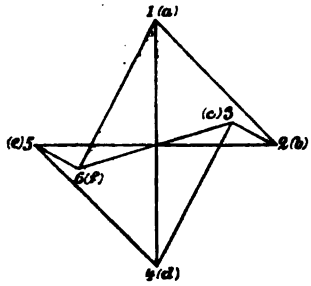
Die Annahme, daſs im Benzol drei Bindungen wesentlich von den übrigen sechs verschieden sind, so daſs sich also sechs Valenzen anders als die übrigen verhalten, ist nach W. Roser (B. 15. 2348) infolge unserer Kenntnis der sogenannten Additionsprodd. berechtigt; man nähert sich aber hiermit der einfachsten Auffassung, nämlich der ringförmigen Bindung mit freien Valenzen (L. Meyer, Moderne Theorien der Chemie, p. 262). Gegen diese Annahme verschiedenartiger einfacher Bindungen im Benzol richtet sich u. a. A. Ladenburg (B. 15. 1782), indem dieser Forscher entwickelt, daſs die Meinung von Claus, welcher bei Betrachtung der gegenseitigen Beziehungen der Atome die geometrischen Verhältnisse einer Formel als maſsgebend bezeichnet, so daſs also ein Durchmesser verschieden sei von einer Kante und daher auch 1,4 verschieden von 1,2 nur dann angenommen werden könne, wenn man eine von den vier Valenzen des Kohlenstoffs als verschieden von den anderen drei annimmt. Da nun letzteres nach den Thatsachen nicht zulässig ist, erklärt A. Ladenburg die Claus'sche Formel als unbrauchbar, denn von ihr könnten nur zwei isomere Bisubstitutionsprodd. abgeleitet werden. Nach Ladenburg sind die Atombindungen 1.4 = 1.2 = 1.6, da 2, 4 u. 6 je durch eine Valenz an 1 und auſserdem an 3 und 5 gebunden sind. — Nach Eug. Lellmann (B. 17. 2719—23) nimmt die Zersetzlichkeit von Nitranilinchlorhydrat durch W. von der ortho- nach der para- und meta-Verb. ab, so daſs z. B. 63,8% o-Verb, 13,1% p-Verb. u. 3,4% m-Verb. zersetzt waren. Wenn nun der Einfluſs des o- und p-Punktes im Benzolmolekül den des m-Punktes überwiegt, und die Wirkung eines Substituenten vom o-Punkt aus gröſser als vom p-Punkt aus ist, so verliert die vielfach auftretende Annahme, daſs der p-Punkt als der entfernteste zu betrachten sei, an Wahrscheinlichkeit. Lellmann adoptiert hierbei die von Ostwald wahrscheinlich gemachte Hypothese, daſs die Entfernung von zwei Atomen oder zwei Gruppen in einem Molekül einer chemischen Verb. mit der Anzahl der zwischen beiden Atomen oder Gruppen liegenden einfachen Bindungen wachse oder abnehme. Das beste Bild für diese Beziehungen scheint nun die Diagonalformel zu liefern. — Die Unterss. von Kehrmann u. Nietzki erscheinen nach A. Claus (87. 1131) als Beweis für die Diagonalformel, indem die Ansicht derselben, daſs letztere keinen Unterschied zwischen o- u. p-Stellung mache, hinfällig ist, wenn man bedenkt, daſs die Diagonalen sich in einem Punkte schneiden und dadurch die Bindungen zwischen den p-Kohlenstoffatomen unter einander in

einer Beziehung stehen, welche bei den durch die Sechseckseiten repräsentierten Bindungen nicht vorhanden ist. — Gegen die Diagonalformel sprechen wiederum die Unterss. BAEYER's (s. u.) über die Reduktionsprodd. der Terephtalsäure. Es sind nach diesen drei p-Bindungen unmöglich, da auch bei der vorsichtigsten Reduktion die $\Delta^{2,5}$ Dihydrosäure (89. II. 33) entsteht, welche zwei doppelte Bindungen enthält und daher in keiner Weise mit der Diagonalformel von CLAUS in Einklang zu bringen ist. In Entgegnung auf diese Ausführungen erwähnt u. a. A. CLAUS (89. II. 362), dafs durch die von ihm angenommenen zentralen Bindungen infolge ihres Zusammentreffens im Mittelpunkt eine gemeinschaftliche Verkettung aller sechs Kohlenstoffatome des Benzols bewirkt wird. Diese Bindungen können in drei Phasen unter Entw. von je zwei Valenzen zur Bindung neu hinzutretender Atome nach und nach aufgehoben werden, ohne dafs die dabei zur Geltung kommenden Valenzpaare gerade immer p-ständigen Kohlenstoffatomen angehören müssen. Nach Lsg. zweier zentraler Bindungen kann die zentrale Bindung der restierenden Valenzen in andere Bindungsformen übergehen, so dafs sowohl doppelt peripherische, als auch einfache p-Bindungen entstehen können, unter welcher Annahme alle bis jetzt bekannten Thatsachen in der einfachsten, ungezwungensten Weise erklärt werden können.

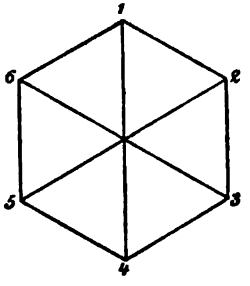
4. *J. Thomsen's oktaëdrische Formel.* THOMSEN (B. 19. 2944) hielt eine neue Formel für nötig, welche die räumliche Anordnung der Kohlenstoffatome zeigt. Die Eigenschaften dieser sphärischen oder oktaëdrischen Konstitution des Benzolmoleküls sind dann folgende:

1. Die sechs Kohlenstoffatome sind gleichmäfsig in einer Kugelfläche verteilt u. entsprechen den Ecken eines regulären Oktaëders. 2. Alle Kohlenstoffatome sind identisch, indem jedes derselben mit drei anderen durch eine axiäre (diametrale) u. zwei peripherische Bindungen verknüpft ist. 3. Zweifache Substitutionsprodd. sind nur zu dreien möglich, z. B. 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4, denn die Atome 2 u. 6, sowie 3 u. 5 sind dem Atom 1 gegenüber völlig identisch. 4. Die drei axiären, das Oktaëder konstituierenden Bindungen, sind unlöslich, wogegen von den sechs peripherischen Bindungen sich jede zweite auslösen läfst, ohne die Stabilität des Axensystems aufzuheben. Lassen wir an dem oben gegebenen Doppelschema die für die R. MEYER'sche Formel geltenden punktierten Linien weg, so ergiebt sich die THOMSON'sche Formel folgendermafsen:

I.




II.



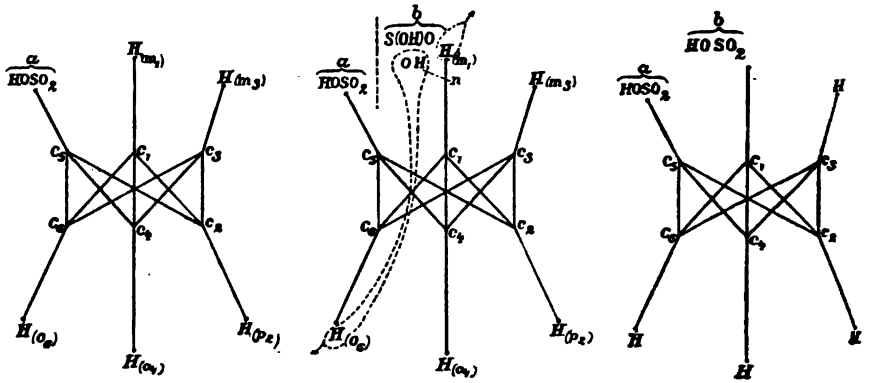

wobei die Formel II die Projektion der Formel I ist. Gegen diese Formel spricht nach ALEX. K. MILLER (87. 273) einerseits, dafs sich das Chinon unmöglich durch dieselbe als Diketon darstellen lasse, und andererseits, dafs sie vier Disubstitutionsderivate des Hexahydrobenzols zulasse. Aufserdem gehören die Krystalle des krystallisierten Benzols nach GROTH nicht zum tesseralen System, sondern sind doppelbrechend u. trimetrisch. Es wäre sonach für das krystallisierte Bzl. die THOMSEN'sche Formel nicht anwendbar, und nimmt A. SCHRAUF deshalb an, dafs beim Übergang des Bzl. vom flüssigen in den krystallisierten Zustand eine axiale Differenzierung

eintritt, indem sich ein Wasserstoffatom von der einen Axe auf die zweite verschiebt, ohne daſs hierbei die gegenseitige chemische Bindung der Atome geändert wird.

In obiger Formel ist:

a, b etc. = ortho (1—2.) Stellung
a, c „ = meta (1—3.) „
a, d „ = para (1—4.) „

Werden eine p- und zwei m-Bindungen gelöst, so entsteht ein Hexamethylenring, in welchem jedes Kohlenstoffatom mit denjenigen Kohlenstoffatomen verbunden ist, welche vorher im Benzolmolekül seine o-Nachbaren gewesen waren. Bei näherer Betrachtung ergiebt sich das THOMSEN'sche Symbol als eine Entwickelung desjenigen von CLAUS, wobei die Stellungen der Wasserstoffatome nicht beachtet sind. Es wird nun jedes Wasserstoffatom mit dem Kohlenstoffatom so verbunden sein, daſs die Richtung der Valenz einen bestimmten Winkel mit den drei anderen Valenzen, welche jenes Kohlenstoffatom mit seinen o- und p-Nachbaren verbinden, bildet. Nimmt man z. B. an, daſs diese Valenz gleichmäſsig zu den drei anderen geneigt ist, so beträgt der Winkel mit denselben 148° 36′, und der Winkel mit der Diagonale des Oktaëders 31° 24′. Ferner ist klar, daſs, während die m- und o-Kohlenstoffatome gleich weit voneinander entfernt sind, die m-Wasserstoffatome geschlossener zusammenstehen, als die o-Atome. Die THOMSEN'sche Formel bietet ferner eine Erklärung der sogenannten p-m-Substitutionsgesetze (ARMSTRONG, JCS. li. 259). Betrachtet man die Einw. der Schwefelsäure auf Benzol, so bildet sich unter Eintritt der Sulfogruppe zunächst eine unbeständige Verb. (B), welche unter W.-Austritt, und indem die Sulfogruppen den Platz der ausgeschiedenen Wasserstoffatome einnehmen, das Substitutionsprod. liefert. Da in einer groſsen Anzahl von solchen Molekülen das Hydroxyl n öfter in gröſserer Nähe zu einem m- als zu einem o-Wasserstoffatom und immer näher zu einem von diesen, als zu einem p-Wasserstoffatom sich befindet, so wird als Hauptprod. die m-Verb., dann die o-Verb., aber keine Benzoldisulfosäure entstehen. Diese Substitutionsvorgänge werden von SWORN (PMg. 175. 449) folgendermaſsen dargestellt:



Benzolsulfosäure. Zwischenprod. (B) Benzolmetadisulfosäure.

Ein derartiger Verlauf hängt von der Natur des zuerst eingeführten Radikals ab. Wenn dieses Radikal keine Neigung zur Bildung von Additionsprodd. besitzt, so wird die weitere Substitution durch momentane Lsg. und Wiederherstellung einer jener aromatischen Bindungen bewerkstelligt, welche die o- und p-Nachbaren an das Kohlenstoffatom binden, dessen Wasserstoff schon ersetzt ist. m-Derivate werden

nicht erhalten, weil keine m-Bindung vorhanden ist, und p-Derivate erhält man in gröſserer Menge als o-Derivate, weil die p-Bindung weniger beständig ist, als die o-Bindung. Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, erklärt SWORN die Bildung von o- u. p-Dibrombenzol durch eine Reihe von Schematen. (Forts. folgt.)

## Anorganische Chemie.

**J. W. Retgers,** *Das spezifische Gewicht isomorpher Mischungen.* (Mit 10 Holzschnitten.) Einleitende Bemerkungen beschäftigen sich mit der Frage nach den Erfordernissen, welche das Geeignetsein isomorpher Salze als Untersuchungsobjekte bedingen. Es wird zunächst chemische Reinheit der Mischkrystalle zu verlangen sein: als zum Ausgange von Unterss. ungeeignet sind deshalb Salze zu bezeichnen, welche in verschiedenen Hydratisierungsstufen bekannt sind, weil bei diesen eine gleichzeitige Bildung mehrerer Hydrate gefürchtet werden kann. Die physikalische Reinheit verlangt das Fehlen jeder Art von Einschlüssen, namentlich auch solcher von Mutterlauge. Zu vermeiden sind Aggregate, auch polysynthetische Zwillingsbildungen wegen der Häufigkeit lamellarer Verwachsungen chemisch differenter Körper. Die Differenz der D. der beiden Grenzverbindungen sollte ferner nicht zu gering sein, um eine Mehrzahl von Zwischenstufen durch die D. leicht bestimmen zu können. Auch sind womöglich solche Salze zu wählen, deren schwerstes Glied keine höhere D. als 3,3 hat; es ist dies die D. des von BRAUNS als Lsg. vorgeschlagenen Jodmethylens, dessen sich der Vf. unter allmählicher Verdünnung durch Benzol bei seinen Unterss. bedient. Bei höherer D. kann das Schweben des zu untersuchenden Materiales nicht direkt beobachtet werden, sondern nur unter Anwendung des die Genauigkeit der Methode bedeutend beeinträchtigenden Schwimmers. Endlich sollten, da es sich meist um in nur minimaler Menge zu Gebote stehendes Material handelt, die analytischen Methoden, welche zur chemischen Unters. der gewonnenen Mischkrystalle dienen, recht einfache und doch scharfe sein.

Für die Züchtung der Mischkrystalle genügt die Herstellung nur einer Lsg., wenn der Grad der Löslichkeit für die beiden Grenzsalze recht verschieden ist; trifft dies nicht zu, so ist von vornherein eine Mehrzahl von verschieden zusammengesetzten Fll. herzustellen. Bei der Auswahl unter den erhaltenen Mischungskrystallen wendet der Vf. eine Fraktionierungsmethode vermittels der D. an, indem er unter allmählicher Verdünnung der BRAUNS'schen Lsg. die innerhalb kleiner Intervalle zu Boden sinkenden Krystalle voneinander sondert und dann erst aus den einzelnen Portionen das zur Unters. geeignete Material durch Prüfung u. Mk. aussucht. Für die graphische Darstellung der durch die Unterss. gewonnenen Resultate empfiehlt es sich, als Abscissen entweder Gewichtsprozente aufzutragen u. dann als Ordinaten das spezifische Volum $^1/D.$ zu wählen, oder Volumprozente, wenn man die D. als Ordinaten nimmt. Bei der aus des Vf.'s Arbeit sich ergebenden einfachen Proportionalität zwischen D. u. chemischer Zus. resultiert nämlich in den beiden angegebenen Fällen als Kurve eine gerade Linie, während bei anderer Kombination der Abscissen und Ordinaten Hyperbeln entstehen.

Die Resultate der Untersuchung der Reihe *Kaliumsulfat-Ammoniumsulfat* sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die chemische Analyse wurde durch Vertreiben des flüchtigen Ammoniumsulfats bei erhöhter Temperatur ausgeführt:

| | $(NH_4)_2SO_4$ Gew.% | D. ber. | D. gef. | Differenz | Sp. Vol. ber. | Sp. Vol. gef. | Differenz |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 5,45 | 2,594 | 2,574 | —0,020 | 0,3855 | 0,3885 | +0,0030 |
| 2. | 8,33 | 2,560 | 2,578 | +0,018 | 0,3906 | 0,3879 | —0,0027 |
| 3. | 15,03 | 2,477 | 2,474 | —0,003 | 0,4037 | 0,4042 | +0,0005 |
| 4. | 18,45 | 2,440 | 2,451 | +0,011 | 0,4098 | 0,4080 | —0,0018 |
| 5. | 20,55 | 2,417 | 2,432 | +0,015 | 0,4138 | 0,4112 | —0,0026 |
| 6. | 26,47 | 2,353 | 2,342 | —0,011 | 0,4250 | 0,4270 | +0,0020 |
| 7. | 29,30 | 2,322 | 2,323 | +0,001 | 0,4307 | 0,4305 | —0,0002 |
| 8. | 42,67 | 2,195 | 2,187 | —0,008 | 0,4556 | 0,4572 | +0,0016 |
| 9. | 65,35 | 2,005 | 2,004 | —0,001 | 0,4988 | 0,4990 | +0,0002 |
| 10. | 83,37 | 1,878 | 1,883 | +0,005 | 0,5324 | 0,5311 | —0,0013. |

Als zweite Untersuchungsreihe dienten die Mischungskrystalle von *Kaliumalaun und Thalliumalaun.* Zur analytischen Bestimmung wird der Glühverlust gewählt, da der Gehalt an W. in beiden Alaunen sehr verschieden ist: im Kaliumalaun 45,55%, im Thalliumalaun nur 33,80%.

Es wurde erhalten:

| | K-Alaun Gew.% | D. ber. | D. gef. | Differenz | Sp. Vol. ber. | Sp. Vol. gef. | Differenz |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 9,62 | 2,248 | 2,246 | —0,002 | 0,4448 | 0,4452 | +0,0004 |
| 2. | 19,32 | 2,182 | 2,190 | +0,008 | 0,4583 | 0,4566 | —0,0017 |
| 3. | 31,15 | 2,106 | 2,110 | +0,004 | 0,4748 | 0,4739 | —0,0009 |
| 4. | 30,98 | 2,105 | 2,109 | +0,004 | 0,4751 | 0,4742 | — 0,0009 |
| 5. | 33,70 | 2,090 | 2,070 | —0,020 | 0,4785 | 0,4831 | +0,0046 |
| 6. | 47,13 | 2,012 | 2,015 | +0,003 | 0,4970 | 0,4963 | —0,0007 |
| 7. | 53,86 | 1,975 | 1,985 | +0,010 | 0,5063 | 0,5038 | —0,0025 |
| 8. | 56,16 | 1,962 | 1,966 | +0,004 | 0,5097 | 0,5086 | —0,0011 |
| 9. | 68,43 | 1,898 | 1,898 | 0 | 0,5269 | 0,5269 | 0 |
| 10. | 72,42 | 1,878 | 1,877 | —0,001 | 0,5325 | 0,5328 | +0,0003 |
| 11. | 75,18 | 1,864 | 1,864 | 0 | 0,5365 | 0,5365 | 0 |
| 12. | 84,54 | 1,820 | 1,821 | +0,001 | 0,5494 | 0,5491 | —0,0003. |

Als Resultate aus diesen Unters. wird der Satz formuliert: „Bei isomorphen Mischungen herrscht eine Proportionalität zwischen spez. Gew. (resp. spezifischem Vol.) und chemischer Zus.“

Die nächsten Unterss. bezogen sich auf die isodimorphe Reihe des *Bittersalzes und Eisenvitriols.* In zweierlei Beziehung unterscheidet sich diese Reihe von den zwei anderen: einmal sind die Grenzglieder in verschiedenem Krystallsysteme entwickelt, sodann sind nicht alle beliebigen Mittelglieder darstellbar, sondern nur bis zu 54,1% des Mg-Salzes haltende monokline u. bis 18,8% des Eisensalzes haltende rhombische Krystalle, ein Verhältnis, für welches der Vf. in einer späteren Arbeit den sehr glücklich gewählten Ausdruck:

(monoken) 54,1% $MgSO_4.7H_2O$—$FeSO_4.7H_2O$ 18,8% (rhombisch)

aufstellt. Werden nun auch hier die gefundenen Werte wie früher zusammengestellt u. mit der D. des Mg-Salzes (1,677) u. dem des Fe-Salzes (1,898) verglichen, so ergeben sich weit über die Beobachtungsfehler hinausgehende Differenzen, zudem alle in gleichem Sinne. Eine vollständige Übereinstimmung mit dem aus den ersten Reihen abstrahierten Gesetz erhält man aber, wenn man in den eisenreichen Mischkrystallen eine labile monokline Modifikation des Mg-Salzes u. in den magnesiumreichen Mischkrystallen eine labile rhombische Modifikation des Fe-Salzes annimmt, welche sich von den entsprechenden stabilen Modifikationen durch die D. unterscheiden. Diese Abweichung der D. ist nun aus den den Grenzen nahestehenden

Mischungen rechnerisch zu bestimmen und ergiebt für die D. des labilen Mg-Salzes 1,691 (gegen 1,677 des rhombischen) und 1,875 für das labile Eisensalz (gegen 1,898 des monoklinen). Werden nun diese Werte zu grunde gelegt, so stellt sich auch hier eine vollkommene Proportionalität zwischen Zus. und D. vor, u. die graphische Darstellung ergiebt zwei untereinander parallele Linien mit verschiedenwertigen Ordinaten, wobei nur der Anfang der einen und das Ende der anderen experimentell erreichbar ist wegen des Mangels an eisenreichen rhombischen u. magnesiumreichen monoklinen Mischungskrystallen. — Die analytischen Werte wurden maßanalytisch durch verdünnte Lsg. von $KMnO_4$ gewonnen, deren Titer aber nicht durch Eisen, sondern durch Eisenvitriol festgestellt war.

| | $MgSO_4.7H_2O$ Gew.% | D. gef. | D. ber. | Differenz | Sp. Vol. gef. | Sp. Vol. ber. | Differenz |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Monokline Mischkrystalle. | | | |
| 1. | 5,72 | 1,884 | 1,882 | +0,002 | 0,5308 | 0,5315 | —0,0007 |
| 2. | 13,99 | 1,867 | 1,870 | —0,003 | 0,5356 | 0,5346 | +0,0010 |
| 3. | 16,16 | 1,860 | 1,861 | —0,001 | 0,5373 | 0,5375 | +0,0002 |
| 4. | 21,08 | 1,847 | 1,850 | —0,003 | 0,5415 | 0,5405 | +0,0010 |
| 5. | 21,94 | 1,842 | 1,847 | —0,005 | 0,5429 | 0,5412 | +0,0017 |
| 6. | 31,16 | 1,827 | 1,828 | —0,001 | 0,5474 | 0,5470 | +0,0004 |
| 7. | 33,45 | 1,821 | 1,823 | —0,002 | 0,5492 | 0,5484 | +0,0008 |
| 8. | 41,02 | 1,807 | 1,807 | —0 | 0,5533 | 0,5533 | 0 |
| 9. | 43,21 | 1,799 | 1,802 | —0,003 | 0,5558 | 0,5548 | +0,0010 |
| 10. | 54,07 | 1,781 | 1,780 | +0,001 | 0,5613 | 0,5617 | —0,0004 |
| | | | | Rhombische Mischkrystalle. | | | |
| 11. | 81,22 | 1,711 | 1,711 | 0 | 0,5845 | 0,5845 | 0 |
| 12. | 88,16 | 1,697 | 1,698 | —0,001 | 0,5891 | 0,5889 | +0,0002 |
| 13. | 94,16 | 1,687 | 1,687 | —0,0 | 0,5927 | 0,5927 | 0. |

Wenn MITSCHERLICH als Bedingungen für die Existenz einer Isomorphie die Dreizahl aufgestellt hatte: 1. Übereinstimmung der chemischen Zus., 2. der Krystallform und 3. Vermögen, Mischlingskrystalle zu bilden, so bleibt nach dem jetzigen Standpunkte nur die 3. Bedingung übrig, der aber der Vf. eine weitere hinzufügt, indem er die Definition aufstellt: „Zwei Substanzen sind dann isomorph, wenn die physikalischen Eigenschaften ihrer Mischlingskrystalle kontinuierliche Funktionen ihrer chemischen Zus. bilden.“ Es ist dies eine Einschränkung der KOPP'schen Definition, welcher im Isomorphismus zweier Substanzen einfach die Fähigkeit derselben erblickt, homogene Mischlingskrystalle zu bilden, und würde z. B. diejenigen Fälle von der wahren Isomorphie ausschließen, wo, wie bei einem direkten Bezug des monoklinen Eisenvitriols zum rhombischen Bittersalz, die Kurve eine Knickung der geraden Linie aufweisen würde, weshalb eben der Vf. hier eine isodimorphe, nicht einfach eine isomorphe Reihe annimmt. Hinsichtlich der Kontinuierlichkeit sonstiger physikalischer Eigenschaften erinnert der Vf. an die von DUFET entdeckte einfache Proportionalität zwischen der chemischen Zus. isomorpher Gemische u. ihren Brechungsexponenten. Es haben ferner WYROUBOFF u. MALLARD Kurven für den Zusammenhang zwischen chemischer Zus. und den Winkeln der optischen Axen konstruiert, u. SCHUSTER zeigte, daß die Auslöschungsschiefe isomorpher Gemische trikliner Feldspate auf den Spaltungsflächen kontinuierlich mit der chemischen Zus. wechselt.

Von der Isomorphie, als der Eigenschaft zweier Substanzen, Mischlingskrystalle mit kontinuierlicher Änderung ihrer physikalischen Eigenschaften zu bilden, unterscheidet der Vf. mit GROTH die *Morphotropie*, die sprungweise Änderung der Krystallwinkel bei der Substitution eines Atoms einer Verb. durch ein anderes Atom oder eine andere Atomgruppe. *Isogonismus* endlich reserviert er für die nach jetzigem Zustande unseres Wissens rein zufälligen Ähnlichkeiten der Krystallform bei chemischer

Ungleichheit, wie zwischen Borax u. Augit, Alaun u. Bleiglanz. (ZP. 3. 497—561. 28/6. 89.) Nies.

**J. W. Retgers**, *Beiträge zur Kenntnis des Isomorphismus.* I. (Mit drei Holzschnitten.) In weiterem Verfolg seiner Studien über die Isomorphie untersuchte der Vf. die *Alkali-* und *Silbernitrate.* Die momentan bestehenden Ansichten über die morphologischen Bezüge derselben giebt folgende Tabelle, in welcher die rhombischen und die hexagonalen Salze als unter sich isomorph betrachtet werden.

| | | |
|---|---|---|
| $(NH)NO_3$ | rhombisch : a : b : c = | 0,5834 : 1 : 0,736 |
| $KNO_3$ | rhombisch : a : b : c = | 0,591 : 1 : 0,701 |
| $TlNO_3$ | rhombisch : a : b : c = | 0,511 : 1 : 0,651 |
| $AgNO_3$ | rhombisch : a : b : c = | 0,5302 : 1 : 0,7263 |
| $NaNO_3$ | hexagonal : a : c = | 1 : 0,8276 |
| $LiNO_3$ | hexagonal : a : c = | 1 : 0,83 |
| $RbNO_3$ | hexagonal : a : c = | 1 : 0,7097 |
| $CsNO_3$ | hexagonal : a : c = | 1 : 0,713. |

Gegen die Richtigkeit dieser Auffassung werden Zweifel erhoben im Hinblick auf die grofsen Verschiedenheiten, welche sich im Molekularvolum und im Typus der Krystalle der als isomorph betrachteten Körper abspielen. Zur näheren Unters. kam nur die Reihe $NaNO_3 + AgNO_3$, welche sich als isodimorphe Reihe herausstellte, von der früher untersuchten Reihe Mg-Fe-Sulfat nur durch den Umstand verschieden, dafs gegen das rhombische Silbernitrat hin blofs Mischlingskrystalle mit minimalem Na-Gehalt darstellbar sind, wie der Ausdruck:

(hexag.) 52,5 % $AgNO_3$ — $NaNO_3$ 0,8 % (rhomb.)

lehrt. Die D. des labilen hexagonalen Ag-Salzes wurde zu 4,19 (D. des rhombischen 4,352) gefunden, diejenige des labilen rhombischen Natriumsalzes konnte bei dem Mangel solcher Mischlingskrystalle, welche etwas mehr Natrium neben vorwaltendem Silber enthielten, nicht bestimmt worden, so dafs sich die folgende Tabelle auf die hexagonalen Mischlingskrystalle beschränken mufs. Die Analyse fand durch Titrieren vermittels verd. Rhodankaliumlösung mit Ferrisulfatlösung als Indikator statt, wobei die Titerstellung nicht durch metallisches Silber, sondern durch $AgNO_3$ vorgenommen wurde.

| | $AgNO_3$ Gew. % | D. ber. | D. gef. | Diff. | Spez. Vol. ber. | Spez. Vol. gef. | Diff. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 6,05 | 2,330 | 2,346 | +0,016 | 0,4292 | 0,4264 | —0,0028 |
| 2. | 15,28 | 2,436 | 2,425 | —0,011 | 0,4105 | 0,4124 | +0,0019 |
| 3. | 22,08 | 2,521 | 2,518 | —0,003 | 0,3967 | 0,3971 | +0,0004 |
| 4. | 26,63 | 2,581 | 2,567 | —0,014 | 0,3875 | 0,3895 | +0,0020 |
| 5. | 28,99 | 2,613 | 2,595 | —0,018 | 0,3827 | 0,3854 | +0,0027 |
| 6. | 37,16 | 2,732 | 2,738 | +0,006 | 0,3661 | 0,3652 | —0,0009 |
| 7. | 45,95 | 2,871 | 2,872 | +0,001 | 0,3483 | 0,3482 | —0,0001 |
| 8. | 52,32 | 2,982 | 2,982 | 0 | 0,3353 | 0,3353 | 0. |

$KNO_3 + AgNO_3$: Mischlingskrystalle sind nur in der unmittelbaren Nähe der Endglieder darstellbar, nämlich:

(rhomb.) 0,3 % $AgNO_3$ — $KNO_3$ 0,5 % (rhomb.).

Die Annahme einer isodimorphen Reihe, anstatt einer einfach isomorphen gründet sich, abgesehen von der bedeutenden Differenz der beiden Molekularvolume, auf die Existenz eines mit den beiden Endgliedern nicht mischbaren Doppelsalzes $KAgN_2O_6$, da erfahrungsmäfsig Doppelsalze nur bei chemisch etwas kontrastierenden Körpern vorkommen. In Übereinstimmung damit steht auch die Differenz der für ein solches als Mischlingskörper aufgefafstes Doppelsalz berechneten D. (3,116) gegen die gefundene (3,219).

Die übrigen Nitrate univalenter Elemente boten der Unters. besondere Schwierigkeiten, teils wegen der Kleinheit der gewonnenen Mischlingskrystalle, teils wegen der Häufigkeit von Mutterlaugeneinschlüssen, teils wegen der Zerfließlichkeit an der Luft.

1. $(NH_4)NO_3 + AgNO_3$: wie bei der vorigen Reihe Mischlingskrystalle nur in der Nähe der Grenze möglich und ein aus der Kurve vollkommen heraustretendes Doppelsalz $K(NH_4)AgN_2O_6$.

2. $LiNO_3 + AgNO_3$: Vermutlich isodimorphe Reihe ohne Doppelsalz.

3. $KNO_3 + NaNO_3$: die Darst. eines Doppelsalzes gelang nicht; die übrigen Verhältnisse lassen sich durch folgenden Ausdruck fixieren:

(hexag.) 0,5% $KNO_3$ — $NaNO_3$ 0,5% (rhomb.).

4. $(NH_4)NO_3 + NaNO_3$: isodimorphe Reihe mit beiderlei Mischlingskrystallen.

5. $(NH_4)NO_3 + KNO_3$: trotz der gewöhnlichen Angabe zweier sehr nahe verwandter Axensysteme wird mit Rücksicht auf die Konstanz der Verschiedenheit der Typen der Krystalle, zwischen denen sich keine Übergänge vorfinden, eine isodimorphe Reihe anstatt einfacher Isomorphie angenommen.

6. $RbNO_3 + CsNO_3 + TlNO_3$: vermutlich sind alle drei mit $KNO_3$ isomorph, wenn gleich für $CsNO_3$ und $RbNO_3$ hexagonales Krystallsystem und Isomorphie mit $NaNO_3$ angegeben wird.

In der folgenden, die Resultate zusammenfassenden Tabelle ist das Wort „labil" dann in Klammern gesetzt, wenn eine bloße Annahme vorliegt, ohne daß die betr. Mischlingskrystalle dargestellt worden wären.

| | Rhombisch: a : b : c 0,59 : 1 : 0,70 | Rhombisch: a : b : c 0,96 : 1 : 0,85 | Rhombisch: a : b : c 0,94 : 1 : 1,37 | Hexagonal: (rhomboedrisch) |
|---|---|---|---|---|
| $KNO_3$ . . . | stabil | labil | labil | labil |
| $RbNO_3$ . . . | stabil | (labil) | (labil) | (labil) |
| $CsNO_3$ . . . | stabil | (labil) | (labil) | (labil) |
| $TlNO_3$ . . . | stabil | (labil) | (labil) | (labil) |
| $(NH_4)NO_3$ . . | labil | stabil | labil | labil |
| $AgNO_3$ . . . | labil | labil | stabil | labil |
| $NaNO_3$ . . . | labil | labil | labil | stabil |
| $LiNO_3$ . . . | (labil) | (labil) | (labil) | stabil |

(ZP. 4. 593—630. 31/12. 89.) NIES.

**W. Dittmar**, *Gravimetrische Zusammensetzung des Wassers.* Aus seinen Unterss. hat DUMAS den Schluß gezogen, daß sich H u. O genau in dem Verhältnisse 1 : 8 zu W. vereinigen, und in Übereinstimmung hiermit wurde bisher allgemein H = 1 und O = 16 angenommen. Seit einiger Zeit hat man indes O = 15,96 als eine bessere Annäherung an die Wahrheit angesprochen. Vf. hat nun die Dumas'schen Versuche nach einer verbesserten Methode wiederholt und stellt die Veröffentlichung seiner Resultate in baldige Aussicht. Der Hauptzweck seiner gegenwärtigen Mitteilung ist, darauf hinzuweisen, daß DUMAS bei der Berechnung seiner Resultate eine offenbar nötige Korrektion übersehen hat, indem er seinen O im Vakuum, aber sein W. in der Luft wog und es vergaß, das letztere Gewicht auf den luftleeren Raum zu reduzieren. Vf. führt nun diese Korrektion der DUMAS'schen Zahlen aus und erhält, wenn O = 8, für H = 1,0148, oder wenn H = 2 für O = 15,767. Die Resultate seiner eigenen Verss. deuten darauf hin, daß der wahre Wert für H (O = 16) etwas unter 1,0148 liegt, jedenfalls aber größer ist als die Zahl 1,0024, welche dem gebräuchlichen O = 15,96 entspricht. Vf. wagt zu hoffen, daß diejenigen Chemiker, welche seither, nachdem sie die Überzeugung gewonnen hatten, daß O : H kleiner ist als 16, darauf bestanden haben, daß H = 1 als Einheit für die Atomgewichte festgehalten werden müsse, diese absurde Praxis aufgeben u. den 16. Teil des Atomgewichtes des O als Einheit adoptieren werden, selbst auf die Gefahr hin, damit die

reale Einheit zu verlieren. Hat doch früher an O = 100 niemand Anstofs genommen (vgl. Brauner, Ostwald, Meyer & Seubert **89**. I. 146. 565; **89**. II. 13. 276. 356). (ChZ. **14**. 197—98. 12/2.) Sachsse.

**W. Dittmar**, *Gravimetrische Zusammensetzung des Wassers.* In seiner ersten Mitteilung über diesen Gegenstand (s. o.) hatte Vf. hervorgehoben, dafs Dumas bei seinen Versuchen über die Synthese das W. vergessen habe, das Gewicht des erhaltenen W. auf den luftleeren Raum zu reduzieren. Er ist kürzlich auf verschiedene Punkte aufmerksam gemacht worden, welche diesen Verdacht als unbegründet erscheinen lassen. Hierher gehört z. B., dafs Dumas selbst seinerseits wieder gegen Berzelius den Vorwurf der Unterlassung dieser Umrechnung bei Berzelius' Versuchen erhoben hat, was kaum glaublich erscheint, wenn Dumas bei seinen eigenen Versuchen diesen Fehler ebenfalls begangen hat. Indes bleibt Vf. dennoch nach Erörterung aller Umstände für und wieder bei seiner ursprünglichen Meinung stehen. (ChZ. **14**. 254. 22/2.) Sachsse.

**E. Klimenko** und **G. Pekatoros**. *Über den Einfluſs von Chlorwasserstoff und Metallchloriden auf die photochemische Zersetzung des Chlorwassers.* Schon Bunsen und Roscoe haben (1855) einen Einfluſs des Chlorwasserstoffs auf die Zers. des Chlorwassers im Sonnenlichte beobachtet. Vff. dehnten die Unters. auch auf einige Metallchloride aus. Chlorwasser wurde zum Teil für sich allein, zum Teil unter Zusatz von $^1/_{10}$ normalen Lgg. von HCl, KCl, NaCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$ u. $BaCl_2$ in verschiedenen Verhältnissen in zugeschmolzenen Röhren dem Sonnenlichte ausgesetzt. Von Zeit zu Zeit wurde eine der mit bloſsem Chlorwasser beschickten Röhren geöffnet, und sobald sich alles Chlor als verschwunden ergab, wurden sofort auch alle übrigen Röhren geöffnet und das noch vorhandene Chlor jodometrisch bestimmt. Die Resultate waren folgende: 1. Längere Zeit hindurch belichtetes Chlorwasser verliert sein gesamtes Chlor, so daſs es aus Jodkalium kein Jod ausscheidet. 2. Chlorwasserstoff und Metallchloride verzögern die Zers., und zwar mehr die Alkalichloride als die der alk. Erdmetalle. Die Verzögerung ist bei der einen und der anderen Gruppe der Chloride um so geringer, je gröſser das Atomgewicht des Metalles ist. 3. Wurden dem Chlorwasser auf das Doppelte verdünnte Salzlsgn. zugesetzt, so war — unter sonst gleichen Umständen — die Menge des freigebliebenen Chlors zweimal oder noch mehrmal geringer, sie hängt also von der Konzentration des Chlorwassers ab. 4. Die bei Anwesenheit von Metallchloriden an der Zers. nicht Teil nehmende Chlormenge ist von der Dauer der Lichteinwirk. unabhängig. (Ž. **21**. I. 57—66.) Janěček.

**A. Potilizin**, *Über einige Eigenschaften des Natriumperchlorats und über übersättigte Lösungen.* Gelegentlich einer früheren Unters. über das Lithiumchlorat und -chlorit fand Vf., daſs diese Salze leicht übersättigte Lgg. bilden. In noch gröſserem Maſse besitzt diese Eigenschaft das Natriumperchlorat, und zeigen dessen übersättigte Lgg. solche Eigentümlichkeiten, daſs sie Vf. eingehender zu untersuchen unternahm. Das Salz wurde aus Überchlorsäure und Ätznatron dargestellt. Es krystallisiert bei Zimmertemperatur in speerförmigen Täfelchen, wie es scheint verkürzten rhombischen Prismen, als $NaClO_4.H_2O$; über 50° hingegen in Form von langen rechtwinkligen Prismen als wasserfreies Salz. In beiden Formen ist das Salz luftbeständig, nicht zerfliefslich, wenn auch die letztere Form eine allmähliche kleine Gewichtszunahme zeigt. Ersteres Salz giebt über Schwefelsäure und beim Erhitzen auf 45—50° sein Krystallwasser ab. Das wasserhaltige Salz kann durch Erhitzen nicht geschmolzen werden, ohne sich zu zersetzen. Erhitzt man steigend Krystalle davon in einem dünnen zugeschmolzenen Glasröhrchen, so beginnen sie bei 54,2—54,4° sich in das wasserfreie Salz u. W. zu zersetzen; am Boden des Röhrchens setzen sich Krystalle des wasserfreien Salzes ab, und darüber lagert die Lsg. Diese Abgabe von Krystallwasser erfolgt auch bei Ggw. der Lsg. Auch in der übersättigten Lsg. sind beide Salze enthalten, und scheidet sich daraus das wasserfreie Salz ab, sobald eine be-

stimmte Konzentration erreicht ist. Folgender Versuch ist für das Vorhandensein des wasserhaltigen Salzes beweisend. Ein Krystall des wasserfreien Salzes wurde so lange in W. gehalten, bis sich ein Teil davon gelöst hat, und der angeätzte Krystall dann noch naſs in eine übersättigte Lsg. gebracht; die Lsg. erstarrte ebenso, wie durch das Hineinbringen eines wasserhaltigen Krystalles. Vf. entwickelt sodann seine Ansichten über übersättigte Lsgg. Vergleicht man untereinander die Körper, welche übersättigte Lsgg. zu liefern im stande sind, so ergiebt sich bei aller Verschiedenheit ihrer chemischen Zus. die Übereinstimmung in einer Eigenschaft: daſs nämlich alle diese Körper beim Lösen verschiedene Umbildungen erfahren, so zwar, daſs zwei oder mehrere Körper entstehen, die verschiedene Krystallisationsverhältnisse zeigen. Die Verschiedenheit der Krystallform ist durch isomere Umwandlungen oder durch Aufnahme gröſserer oder geringerer Wassermengen bedingt. Übersättigte Lsgg. wasserhaltiger Salze enthalten unzweifelhaft das Salz in Form verschiedener Hydrate und auch als wasserfreies Salz. Darauf deutet die Eigenschaft der übersättigten Lsgg., auſser dem normalen auch Hydrate mit wenig W. oder wasserfreies Salz abzuscheiden, aus freien Stücken sowohl als beim Hineinbringen eines niederen Hydrates. Der Grad der Übersättigungen ist auf die gelösten Salze von ähnlichem Einflusse wie das Erhitzen. So giebt Nickelsulfat bei 15—20° rhombische Krystalle mit $7H_2O$; bei 30—40° quadratische mit $6H_2O$; gegen 50—70° monoklinische mit ebenfalls $6H_2O$. Die Reihenfolge der Formen, wie sie sich aus übersättigten Lsgg. bei gewöhnlicher Temperatur nach dem Maſse ihrer Beständigkeit ausscheiden, ist nach Lecoqu: $NiSO_4.7H_2O$ monoklin, . $NiSO_4.6H_2O$ monoklin; $NiSO_4.6H_2O$ quadratisch; $NiSO_4.7H_2O$ rhombisch. Wollte man nicht alle diese Hydrate als in der Lsg. fertig gebildet vorkommend annehmen, so wäre nicht zu erklären, warum nicht jedes derselben bei jedem beliebigen Übersättigungsgrade herauskrystallisiert. Andere Beispiele, auch von nicht salzartigen Körpern, wollen im Originale nachgelesen werden. (Ż. **21**. I. 258—74. Warschau.)

Janeček.

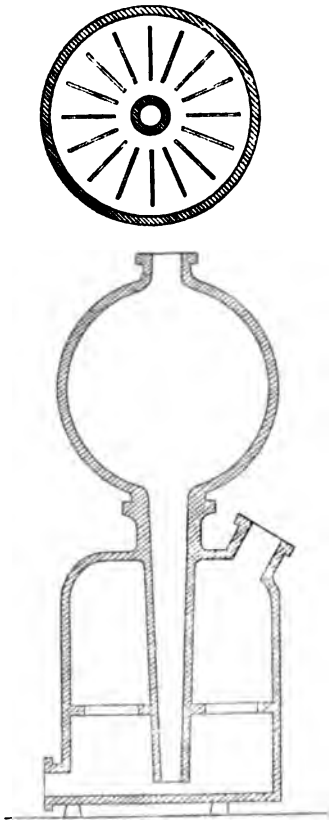


Fig. 54.

**Peter Klason**, *Über die Darstellung von Chlorgas in den chem. Laboratorien.* I. *Darstellung von* Cl *mit* $MnO_2$ *und* HCl. Die Entw. geschieht zweckmäſsig in dem nach der Figur 54 verständlichen, aus gebranntem Thon gefertigten Apparate (für 11 M. von den Thonwarenfabriken zu Höganäs, Schweden, zu beziehen). Den unteren Tubus schlieſst ein vaselinierter Kork, den oberen ein vaselinierter Gummistopfen mit Glashahn, die Erwärmung geschieht im Wasserbade. Zur Füllung dienen 3 kg Braunstein in Stücken und 2 l Salzsäure (36 prozent.), welche 250 g Chlor liefern.

Für eine Braunsteinfüllung werden nacheinander 12 l Salzsäure angewendet. Den

Tubus der Kugel verschliefst man durch einen 300 ccm fassenden, mit grob gepulverter Soda gefüllten Trichter. II. *Chlor aus* NaCl, $MnO_2$, $H_2SO_4$. Das beste Verhältnis ist 5 Tle. Braunstein (90 % ig), 11 Tle. NaCl, 14 Tle. konz. $H_2SO_4$ mit dem gleichen Volum W., entsprechend:

$4NaCl + MnO_2 + 3H_2SO_4 = 2NaHSO_4 + Na_2SO_4 + MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$,

es werden 95 % des berechneten Chlors erhalten. In der Reaktion entsteht zunächst aus NaCl und $MnSO_4$ $MnCl_2$, welches nach:

$$MnCl_2 + MnO_2 + 2H_2SO_4 = 2MnSO_4 + Cl_2 + 2H_2O$$

das Chlor liefert. Besondere Verss. bewiesen, dafs diese Rk. erst dann vollständig ist, wenn W. ganz ausgeschlossen wird. Das Mangansulfat darf nicht in Lsg. bleiben. III. Cl *aus* $MnO_2$, HCl u. $H_2SO_4$. Diese Methode ist unzweckmäfsig. IV. Cl *aus Chlorkalk u. Salzsäure* (vgl. WINKLER, **87**. 328; **89**. I. 802 u. THIELE, **89**. II. 638). Vf. hält es für überflüssig, den Chlorkalk zu formen, sondern verwendet ihn pulverförmig. Die Absorption des Cl im Ruhezustande des Apparates durch die Lsg. (**89**. I. 802) erfolgt nur, bis $^1/_3$ gelöst ist, u. beruht wahrscheinlich auf ungenügender Sättigung des Chlorkalkes selbst mit Chlor. Statt eingeschliffener Glasstopfen am Kipp werden vaselinierte Gummipfropfen empfohlen. Die Methode ist übrigens nur dann empfehlenswert, wenn relativ kleine Mengen Cl gebraucht werden. (B. **23**. 330—37. 24/2. [8/2.] Lund.) WAGNER.

**Ramsay**, *Beobachtungen über Salpetrigsäureanhydrid und Stickstoffdioxyd.* Zur Darst. von $NO_2$ wird die tief grünblaue Fl., welche man bei Kondensation des Reaktionsprod. von $As_2O_3$ u. $HNO_3$ erhält, und welche aus $NO_2 + N_2O_3$ besteht, in die Lsg. von $N_2O_5$ in $HNO_3$ u. $H_3PO_4$ eingetragen, welche durch Behandlung von $HNO_3$ mit Phosphorpentoxyd entsteht. Es findet dabei die Rk. statt: $N_2O_5 + N_2O_3 = 2N_2O_4$. Man schüttelt das Gemisch, hebt die obere Schicht ab u. destilliert. F. des Stickstoffperoxydes ist 10,4. Ein Teil Chlf. in 100 Teilen des Peroxyds bewirkte eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,35°, ein Teil Chlorbenzol eine solche von 0,37°. Daraus ergiebt sich die molekulare Erniedrigung zu 41. Die Schmelzwärme W des Peroxyds läfst sich nach der von VAN'T HOFF aufgestellten Formel $W = \frac{0{,}02\,T^2}{t}$ berechnen, worin T den E. des Lösungsmittels in absoluter Temperatur, t die molekulare Erniedrigung bedeuten; der berechnete Wert ist 33,7 Cal., der gefundene 32,3. Zur Bestimmung des Molekulargewichtes von $N_2O_3$ wurde eine bekannte Menge NO in das Peroxyd geleitet; dabei bildet sich nach der Gleichung $NO + NO_2 = N_2O_3$ Salpetrigsäureanhydrid, und die durch dieses bewirkte Gefrierpunktserniedrigung des überschüssigen Peroxyds wurde gemessen. Es ergaben sich die Werte 80,9, 92,7 und 81 an Stelle des für $N_2O_3$ berechneten 74. Es gelang dem Vf. auch, bei —90° nicht $N_2O_3$ zum Gefrieren zu bringen. In verflüssigtem Stickoxydul l. sich $N_2O_3$, und bei der Verdampfung desselben entweicht ein Gemisch von $N_2O$ mit NO, woraus sich ergiebt, dafs auch bei dem so niedrigen K. von $N_2O$ Salpetrigsäureanhydrid nicht beständig ist.

In der Diskussion hebt PICKERING hervor, dafs zur Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung nicht Körper genommen werden dürfen, die wie $N_2O_3$ und $NO_2$ auf einander chemisch einwirken. (LChS. [6/2.*]; ChN. **61**. 91; 21/2.) BODLÄNDER.

**Henri Moissan**, *Einwirkung des Fluors auf die verschiedenen Varietäten des Kohlenstoffs.* Das Fluor kann sich direkt mit Kohlenstoff verbinden u. zeigt gegen die verschiedenen Modifikationen des C ein verschiedenes Verhalten. Bringt man in einen Fluorstrom trockenen, nicht geglühten Lampenrufs, welcher durch Petroleum und sd. A. von KW-stoffen, befreit ist, so findet sofort bei gewöhnlicher Temperatur unter Erglühen Verb. statt. Holzkohle aus leichtem Holze kann unter denselben Umständen sich ebenfalls entzünden. Die Kohle scheint zuerst F. zu kondensieren,

dann tritt auf einmal unter Funkensprühen die Lichterscheinung auf. Wo die Dichte der Kohle gröſser ist, und kein Staub auf der Oberfläche derselben sich findet, so muſs man bis auf 50—100° erhitzen, ehe die Feuererscheinung beginnt. Einmal angefangen, vollzieht sich dieselbe mit Schnelligkeit weiter. Eisengraphit aus Guſseisen muſs, um sich mit F. zu verbinden, bis etwas unter Dunkelrotglut erhitzt werden, Ceylongraphit, durch schmelzendes Kali gereinigt, verlangt eine noch etwas höhere Temperatur, Retortenkohle brennt erst bei Rotglut, Diamant endlich verändert auch bei dieser sein Gewicht nicht.

Die Verb., welche hierbei entsteht, ist gasförmig. Je nach den Verhältnissen, unter denen man arbeitet, können sich aber die Eigenschaften dieses Gases sehr bedeutend ändern, und man erhält ein Gemenge von C-Fluoriden von verschiedener Zus. Läſst man überschüssiges F. über leicht angreifbaren C gehen, ohne daſs die Temp. zu hoch ist, so entsteht ein Gemenge, welches hauptsächlich Tetrafluorid enthält. Letzteres ist ein Gas, welches sich bei fünf Atmosphären Druck bei 10° verflüssigt, und dessen DD. mit der Theorie für $CF_4$ übereinstimmt. Bei Einw. von wss. Kali auf das Gas vermindert sich sein Volum ungefähr um die Hälfte, bei Einw. von alkoh. Kali wird es vollständig absorbiert unter Bildung von KF und $K_2CO_3$. Unter dem Einflusse des Induktionsfunkens findet eine Spaltung des Fluorids nicht statt, es ist l. in vierfach Chlorkohlenstoff, A., Bzl. und etwas auch in Schwefelkohlenstoff. Man kann $CF_4$ auch darstellen, indem man bei 300° über Silberfluorid einen Strom von $CCl_4$-Dämpfen hinweggehen läſst.

Läſst man durch eine mit überschüssigem Kohlenstoff gefüllte und auf Rotglut erhitzte Röhre Fluor hindurchgehen, so erhält man ein anderes gasförmiges Kohlenstofffluorid, welches in W. beinahe unl., l. in A. und nicht absorbierbar ist von wss. oder alkoh. Kalilsg. Das Gas verdichtet sich bei +10° erst unter einem Drucke von 19—20 Atmosphären. Bei seiner Darst. bildet sich immer gleichzeitig ein fester Körper in kleinen Mengen. Beide C-Fluoride geben ein Bandenspektrum, in welchem die Linien des Fluors deutlich erkennbar sind. (Cr. **110**. 276—79. [10/2.].) Sachsse.

**Berthelot**, *Über denselben Gegenstand.* Vf. bespricht die Prioritätsfrage, indem er mitteilt, daſs ihm Moissan bereits vor mehr als einem Jahre von seiner Unters. der C-Fluoride Mitteilung gemacht habe. Zu derselben Zeit habe ihm auch Güntz seine ersten Resultate bezüglich der Darst. von Kohlenstofffluorid durch doppelte Zers. mittels Metallfluoriden und Kohlenstoffperchlorid mitgeteilt. So, gewissermaſsen zum Schiedsrichter zwischen beiden Forschern gemacht, habe es ihm geschienen, als ob Moissan am weitesten in der Unters. vorgeschritten, das meiste Recht habe, dieselben fortzusetzen, worauf Güntz auf die Fortsetzung seinerseits verzichtet habe. (Cr. **110**. 279. [10/2.*].) Sachsse.

**C. Chabrié**, *Darstellung von Kohlenstofffluoriden.* Zur Darst. erhitzt Vf. 5,1 g AgF mit 1,55 g $CCl_4$ zwei Stunden lang in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 220°. Man erhält ein in W. wl., in Bzl. ll. Gas, welches von Kalilsg. unter Bildung von KF zers. wird: $CF_4 + 6KOH = K_2CO_3 + 4KF + 3H_2O$. Ist die Formel des Fluorids wirklich, wie angenommen, $CF_4$, so muſs das Volum der bei dieser Zers. entstehenden $CO_2$ gleich dem Volum des Kohlenstofffluorids sein. Der Vers. entsprach dieser Erwartung, ebenso führte auch die Bestimmung der DD. zu der Formel $CF_4$. Auſser dem Chlorid $CCl_4$ lieſs Vf. auch die Chloride $CCl_4$, $C_2Cl_6$ und Hexachlorbenzol auf Silberfluorid einwirken. Hierbei erhält man mittels $C_2Cl_4$ das gasförmige Fluorid $C_2F_4$, dessen DD. 3,43 (Ber. 3,46) gefunden wurde. (Cr. **110**. 279 bis 282. [10/2.*].) Sachsse.

**Besson**, *Verbindungen von Ammoniak- und Phosphorwasserstoff mit Chlor- und Bromsilicium.* Persoz hat (1830) eine Verb. von $NH_3$ mit $SiCl_4$ beschrieben, welcher er die Formel $SiCl_4 6NH_3$ zuschreibt. Diese Formel ist verschieden von der vom Vf. erhaltenen Verb. zwischen $SiBr_4$ und $NH_3$, welche $SiBr_4 7NH_3$ ist und einen festen,

weifsen, amorphen Körper darstellt, welcher durch W. zers. wird. Phosphorwasserstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einw. auf $SiCl_4$. bei Abkühlung auf $-23°$ wird das Gas absorbiert, entwickelt sich indes vollständig wieder, wenn die Temperatur auf $+20°$ gesteigert wird. Die Zus. der Verb. ist wahrscheinlich $SiCl_4 2PH_3$, sie bleibt auch bei $-60°$ flüssig. Man kann aber auch eine feste krystallisierte Verb. zwischen beiden Körpern erhalten, wenn man Druck anwendet, oder wenn man das $SiCl_4$ bis auf $-35°$ abkühlt. (Cr. **116**. 240—42. [3/2.*].) SACHSSE.

**C. T. Kingzett**, *Wasserstoffsuperoxyd.* Unterwirft man Terpene der Oxydation mittels Luft, Sauerstoff oder Ozon, so entsteht eine aktive organische Verb. vom Charakter des $H_2O_2$, welche in den zu ihrer Darst. benutzten KW-stoffen gelöst bleibt. Bringt man sie in Berührung mit W., so bildet sich $H_2O_2$, und die Verb. geht in die wss. Lsg. über, etwa nach folgender Gleichung:

$$C_{10}H_{16}O_2 + H_2O = C_{10}H_{16}O_2 + H_2O_2.$$

Die Verb. $C_{10}H_{16}O_2$ (l. Kampher), krystallisiert nicht und geht mit dem $H_2O_2$ in die wss. Lsg. Vf. hält diesen chemischen Vorgang für sehr ähnlich mit der Entstehung des $H_2O_2$ aus $BaO_2$ und verd. $H_2SO_4$:

$$BaOO + H_2OSO_2 = BaOSO_2 + H_2OO.$$

Die gewöhnlich angenommene Strukturformel: HO—OH verwirft Vf. und erteilt dem O-Atom im $H_2O_2$ Tri-, bezw. Tetravalenz im Sinne folgender Strukturformeln:

$$\equiv O-O<^{H}_{H}; \qquad \equiv O=O<^{H}_{H},$$

welche die leichte Zersetzbarkeit des $H_2O_2$ und sein Verhalten gegenüber $Ag_2O$:

$$3H_2OO + 3Ag_2O = 3H_2O + AgO_2 + O_2 + Ag,$$

viel plausibler machen sollen, als die Formel: HO—OH. Eine weitere Bestätigung seiner Ansicht findet Vf. durch die wirkliche Existenz des Ozons, das als dreiatomige Sauerstoffform angesehen wird.

Nach diesen theoretischen Betrachtungen wendet sich Vf. zur Frage der Konservierung des $H_2O_2$ für technische Zwecke. DAVIS hatte gefunden, dafs Äther die Zers. des $H_2O_2$ verhindert, was Vf. darauf zurückführt, dafs Äther durch atmosphärische Oxydation ebenfalls $H_2O_2$ erzeugt. Vf. untersuchte die Beständigkeit des $H_2O_2$ bei Ggw. einer grofsen Anzahl anorganischer Salze und organischer Körper und fand, dafs A., Glycerin, Chlf., absolutes Phenol, Ä., Essigsäure und $KHSO_4$ das $H_2O_2$ in seinen Lsgg. zu konservieren vermögen. Die Lsg. des $H_2O_2$ mufs dabei völlig neutral sein; denn, wenn $H_2SO_4$ auch einen konservierenden Einfluſs ausübt, so erleichtert diese Säure doch die Zers., im Vergleich mit der zurückhaltenden Wirkung von Ä., A., Thymol, Kampher, Kamphersäure und anderen Substanzen. (JSI. **9**. 3—10. [6/1.*] London Section.) HEFFELMANN.

**Br. Lachowicz**, *Über die saure Restenergie anorganischer Salze.* Die in einer früheren Abhandlung (**89**. I. 363) erwähnten Verbb. der organischen Basen mit anorganischen Salzen werden zunächst vom Vf. besonders hinsichtlich des gegenseitigen Bindungsverhältnisses beschrieben. Hieraus ergiebt sich: 1. Salpetersaures Silberoxyd besitzt unter allen untersuchten Salzen die gröfste Verbindungsfähigkeit mit organischen Basen (Piperidin, Pyridin, Chinolin, Anilin etc.), 2. Kupferchlorid besitzt eine etwas schwächere Verbindungsfähigkeit mit organischen Basen als salpetersaures Silberoxyd, dagegen scheinbar eine stärkere als Quecksilberchlorid; 3. es folgen dann die Sulfate des Kupfers, Zinks und Mangans, dann 4. Kupfernitrat u. Bleinitrat u. schliefslich Nickelchlorür und Kadmiumchlorid, durch welch' letzteres nur stärkere Basen aus ihren Bzl.- oder Ä.-Lsgg. ausgezogen werden können: z. B. die p-Toluidinverb. $(C_7H_7NH_2)_2CdCl_2$ (Nadeln). In diesen Verbb. scheint die Base keinen Anteil an dem Verhältnis zu nehmen, in welchem sie sich mit dem Metallsalz verbindet, dagegen macht sich bei den meisten von den 60 bis jetzt dargestellten Verbb. eine Abhängigkeit des Äquivalentes der Base vom chemischen Werte der Säure des Salzes

bemerkbar, d. h. es giebt Verbb. welche als normale angesehen werden können: z. B. $(C_6H_5.NH_2)_2ZnSO_4$; $(C_6H_5.NH_2)_2CuSO_4$; $(C_6H_5.NH_2)_3AsCl_3$ etc. In diesen Verbb. richtet sich die Molekülanzahl der Base nach dem chemischen Werte der Säure, d. h. nach der Basicität derselben. Andere Salze, wie z. B. das Silbernitrat, halten sich bei der Verb. mit Basen nicht an die geraden Zahlen der Moleküle, sondern liefern auch Verbb. von *höherer* Verbindungsstufe als die normalen, und ist dieses die Konsequenz der ungesättigten Energie der Säure. (Silbernitrat verbindet sich mit 2, 3, 4, 5 Mol. einer Base.) Es werden aber auch Verbb. mit *niedrigerem* Sättigungsgrade gebildet, was durch die Ungleichwertigkeit der Valenzen oder durch Löslichkeitsverhältnisse erklärt wird. Der Einfluſs der Säure auf das Verbindungsverhältnis der organischen Basen könnte nicht existieren, wenn die Energie der Säure in den betreffenden Salzen gänzlich neutralisiert wäre; es ist also wenigstens in den Salzen der schweren Metalle ein Teil der sauren Energie nicht befriedigt, u. diese Salze sind folglich keine neutralen Verbb. Dieses stützt sich auf folgende Thatsachen. 1. Alle Salze der schweren Metalle und starker Säuren verbinden sich mit Basen. 2. Die Verbb. der Salze mit Basen sind analog den Verbb. der Säuren mit Basen gebildet (s. o.), was in derselben Kraft, die den Säurekern zu einem Molekül verband, seinen Grund hat. 3. Verschiedene Salze derselben Säure besitzen verschiedenes Verbindungsvermögen, je nach der Qualität des Metalles, und namentlich je stärker die Basicität eines Metalles ist, desto kleiner ist das Verbindungsvermögen des Salzes. 4. Je gröſser die Bildungswärme eines Salzes gegenüber anderen mit derselben Säure ist, desto kleiner ist sein Verbindungsvermögen. — So erklärt sich z. B. die Verdünnungswärme der Schwefelsäure als eine Erscheinung hauptsächlich der Neutralisation der Schwefelsäure durch W. ($H_2O$ als sehr schwache Base angesehen). Nach G. A. Hagemann sind viele thermo- und volumchemische Erscheinungen nur durch die Annahme einer Restenergie in den sogenannten neutralen Salzen erklärbar, was also ebenfalls dafür spricht, daſs die Sättigung der Wertigkeiten eines Atoms oder einer Atomgruppe, sogar einer chemischen Verb., die Energie derselben nicht immer erschöpft, vorausgesetzt, daſs sie erschöpft werden kann. Schlieſslich sei noch bemerkt, daſs in Fällen, wo neutrale Sulfate, welche eine ausgesprochene saure Energie besitzen, auch eine alkalische Restenergie zeigen sollten, wie z. B. bei durch Thomsen thermisch bewiesener Einw. der Schwefelsäure auf die Sulfate des Mangans etc., angenommen werden muſs, daſs in solchen Salzen beide Energieen frei geblieben sind. Vf. weist hinsichtlich des Widersprechenden in der letzteren Annahme auf die von Engel dargestellten Verbb. von stark saurem Charakter, wie $SbCl_3$ etc. mit Salzsäure hin. (MCh. 10. 884—905. 23/1. [14/11. 89.] Lemberg. Chem. Univ.-Lab.) Wachter.

**J. Morel**, *Über ein neues Hydrat des Natriumcarbonats*. Das Salz von der Formel $2Na_2CO_3.5H_2O$ bildet sich bei langsamer Verdunstung einer konz. Lsg. des wasserfreien Natriumcarbonats bei 18—25°. Es bildet wesentlich von (110) und (011) eingeschlossene rhombische Krystalle mit dem Säulenwinkel von 108°6′ und den Axenelementen a : b : c = 0,794 : 1 : 0,439. (BMfr. 12. 546—48. 14/2. [12/12. 89*.]) Nies.

**G. Wyrouboff**, *Über einige neue Verbindungen des Thalliums*. In einem Glas, in welchem metallisches Thallium während mehrerer Jahre unter W. aufbewahrt worden war, hatten sich prismatische Krystalle gebildet, welche sich wider Erwarten als *Thalliumcarbonat* (Analyse Nr. 1) von der Formel $Tl_4CO_4$ (Nr. 2) erwiesen. Zur Kontrolle dieses Resultates wurden zwei weitere Flaschen unter gleichen Verhältnissen drei Jahre hindurch sich selbst überlassen. In der einen derselben hatten sich quadratische Krystalle mit den Formen (110).(100).(111) und den Axenverhältnissen a:c = 1:0,3946 gebildet, welche bei der Analyse die Werte unter Nr. 3 lieferten. Der Vf. glaubt nun, annehmen zu dürfen, daſs Thallium ursprünglich nur als $Tl_2O$ vorhanden ist und während der Anlyse selbst höher oxydiert wurde; er korrigiert deshalb die gefundenen Werte zu denen unter Nr. 4, welche nun zur Formel

$3Tl_2O.2SiO_2.H_2O$ (Nr. 5) führen. Im anderen Glase hatte sich eine schwarze krystallinische Substanz gebildet, welche bei zweimaliger Analyse die unter Nr. 6 u. 7 fixierten Resultate gab u. auf die Formel $3Tl_2O.2Tl_2O_3$ (Nr. 8) beziehbar ist. Nr. 9 endlich betrifft eine während eines Monates an der Luft u. bei gewöhnlicher Zimmertemperatur aufbewahrte Probe. Der im W. l. Teil ($Tl_2O$) braust bei Zusatz von Säuren etwas auf, so daſs sich also $Tl_2O$ teils höher oxydiert, teils in Carbonat umgewandelt hat. Hinsichtlich des Bleigehaltes der unten zusammengestellten Analysen ist zu bemerken, daſs derselbe auf eine kleine Verunreinigung des Thalliums zurückzuführen ist. Aus diesen Analysen und einer Reihe kontrollierenden Unterss. abstrahiert der Vf. folgende Sätze: Bei nicht zu groſser Hitze wird das Thallium höher oxydiert; dieselbe Erscheinung tritt, wenn auch langsam, bei gewöhnlicher Temperatur ein; nur die niedrigere, nicht die höhere Oxydationsstufe des Thalliums hat das Bestreben, sich in Carbonat zu verwandeln; bei Einw. von W. auf Thalliummetall entstehen beide Oxydationsstufen nebeneinander, wie es scheint in dem Verhältnisse $Tl_2O : Tl_2O_3 = 3 : 2$.

| | $SiO_2$ | $CO_2$ | $Fe_2O_3$ | $Tl_2O_3$ | $Tl_2O$ | PbO | $H_2O$ | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | — | 4,77[1] | — | — | 95,23 | — | — | 100 |
| 2. | — | 4,94 | — | — | 95,06 | — | — | 100 |
| 3. | 9,02 | — | — | 21,30 | 69,30 | 0,22 | 1,58 | 101,42 |
| 4. | 9,02 | — | — | — | 89,02 | 0,22 | 1,58 | 99,84 |
| 5. | 8,51 | — | — | — | 90,21 | — | 1,28 | 100 |
| 6. | — | — | 0,39 | 40,39 | 57,16 | 2,40 | — | 100,34 |
| 7. | — | — | 0,16 | 42,18 | 56,86 | 1,00 | — | 100,20 |
| 8. | — | — | — | 41,76 | 58,24 | — | — | 100 |
| 9. | — | n. bst. | — | 44,04 | 51,56 | — | — | — |

[1] Aus der Differenz bestimmt.

(BMfr. **12**. 536—45. 14/2. [12/12. 89.*].) NIES.

**J. G. Bogussky** und **J. Zaljesky**, *Lösungsgeschwindigkeit des Aluminiums in Ätzalkalien in Abhängigkeit von der Konzentration der Lsg.* Wenn nach dem Vorbereitungsstudium ein regelmäſsiger Reaktionsverlauf eintritt, so verändert sich die Lösungsgeschwindigkeit des Aluminiums in den untersuchten Konzentrationsgrenzen langsamer, als sich die Veränderung der Konzentration der Lsg. vollzieht. In der Lsg. bildet sich dabei ein Aluminat von der Zus. $AlMH_2O_3$. (8. Kongreſs der russ. Naturf. u. Ärzte in Petersburg 6/18. Jan.; ChZ. **14**. 146. 1/2.) SACHSSE.

**F. Osmond**, *Einfluſs fremder Stoffe auf Eisen und Stahl.* Das Eisen ist nach dem Vf. ein polymorpher Körper. Während der langsamen Abkühlung eines elektrolytischen Eisens mit 0,08% C zeigen sich zwei Wärmeentwickelungen. Die eine, welche Vf. $a_2$ nennt, tritt ein, nachdem das Thermometer lange bei 855° stationär geblieben ist, die andere, wenig merkbare, hat ein Maximum bei 730°. $a_2$ ist die Folge einer allotropischen Umwandlung von Eisen $\beta$ in Eisen $\alpha$, $a_3$ könnte eine andere Umwandlung bezeichnen, stellt aber wahrscheinlich nur das Ende der ersten Umwandlung dar, welche in den C-reicheren Teilen des Metalls durch die Ggw. von C verlangsamt wird. Auch der Kohlenstoff giebt, indem er sich in verschiedene Zustände umwandelt, Anlaſs zu einer Wärmeentwickelung, welche Vf. $a_1$ nennt. Diese verschiedenen kritischen Punkte sind nicht fest, sondern von dem C-Gehalt und von dem Gehalt an anderen Körpern abhängig. Den Einfluſs der letzteren, und zwar von Bor, Nickel, Kupfer, Silicium, Arsenik und Wolfram auf die Lage der fraglichen Punkte hat Vf. näher bestimmt. (Cr. **110**. 242—45. [3/2.*].) SACHSSE.

**H. Le Chatelier**, *Elektrischer Widerstand des Eisens und seiner Legierungen.* Das Eisen erfährt bei höherer Temperatur zwei molekulare Umlagerungen, welche durch gewisse von OSMOND (s. o.) näher studierte Wärmeerscheinungen charakterisiert sind. Vf. hat nun die elektrischen Widerstände des Eisens und verschie-

dener Eisensorten und Legierungen bestimmt, diese graphisch dargestellt, und zeigt an den Winkeln, welche diese Kurven bilden, das Eintreten der molekularen Umwandlung, welche man bereits aus den Wärmeerscheinungen geschlossen hat. (Cr. **110**. 283—86. [10/2.*].) SACHSSE.

**K. E. Emeljanow**, *Dimorphismus des Zinns.* Vf. hat eine zinnerne Röhre vorgezeigt, deren Metall so spröde geworden war, daſs erstere teilweise schon vollständig zerstört war. (8. Kongreſs russ. Naturf. u. Ärzte in Petersburg 4./16. Jan.; ChZ. **14**. 145. 1/2.) SACHSSE.

**O. Loew**, *Darstellung eines sehr wirksamen Platinmohrs.* Auf verschiedenem Wege erhaltenes Platinmohr zeigt sehr verschiedene Wirksamkeit. Ein gutes Prod. wird wie folgt erhalten. 50 g Platinchlorid l. man zu 50—60 ccm in W., mischt mit 70 ccm 40—45 %igem Formaldehyd, setzt allmählich unter guter Kühlung 50 g NaOH in 50 g W. zu u. filtriert nach 12 Stdn. auf dem Saugtrichter. Sobald der Nd. nahezu ausgewaschen, wird etwas davon mit tiefschwarzer Farbe gel. Man unterbricht dann das Auswaschen, bis ein dann unter Temperaturerhöhung, auf 36—40°, und knisterndem Geräusch sich vollziehender Oxydationsprozeſs beendet ist, wäscht dann vollständig aus und trocknet über $H_2SO_4$.

Die tiefschwarze Lsg. des Nd. enthält hauptsächlich Platin (etwa 98,5 % des gelösten), aber auch etwas (1½ %) organische Substanz, im ganzen enthält die Lsg. 0,04—0,05 % Substanz, welche durch $Na_2SO_4$ abgeschieden wird, ebenso durch Kochen mit verd. Säuren.

Der Vf. vermutet eine ähnliche Erscheinung, wie sie im löslichen Silber vorliegt, welche MUTHMANN (**87**. 780) zuerst beobachtete, u. die neuerdings wieder von CARE LEA beschrieben wurde (**89**. II. 740).

*Formaldehyd* wird in der angegebenen Konz. durch die chemische Fabrik Seelze bei Hannover (MERKLIN u. LÖSEKANN) für 8 M. das Kilo geliefert u. eignet sich auch gut zur Darstellung von Metallspiegeln. (B. **23**. 289—90. 24/2. [12/2.] München. Pflanzenphysiol. Inst.) WAGNER.

**Frank P. Perkins**, *Ersatz von Silber durch Platin oder Palladium.* Man streicht eine schwach angesäuerte Lsg. von Platinchlorid oder Palladiumchlorür, die mit etwas Natriumsulfit versetzt wird, über gut gereinigtes Blattsilber, um sofort das Silber durch Platin oder Palladium ersetzt zu finden. (ChN. **61**. 87.) BODLÄNDER.

**Georg Kassner**, *Drei neue Bleiverbindungen.* Vf. hatte früher Bariummanganat als ein Mittel zur Fixierung des atmosphärischen O vorgeschlagen und darauf versucht, Ersatzmittel für diese Verb. darzustellen. In Erwartung, daſs PbO einen guten O-Überträger für BaO abgeben werde, schmolz Vf. gleiche Gewichtsteile $Ba(OH)_2$ und PbO zusammen, wodurch eine schwarze Verb. entstand, welche sich als *bleisaures Barium*: $Ba_2PbO_4$ erwies. HCl löst die Verb. mit gelbgrüner Farbe, in der Wärme unter Cl-Entwickelung und Bildung von $PbCl_2$; $HNO_3$ erzeugt Nd. von $PbO_2$; das Filtrat giebt mit $H_2SO_4$ Nd. von $BaSO_4$. Durch Ggw. von $Ba(OH)_2$ wird das PbO so beeinfluſst, daſs es mit mehr O beladen wird, als es sonst der Fall ist, und als Säure gegenüber dem $Ba(OH)_2$ auftritt. Die Verb. wird auch erhalten durch sehr starkes Glühen von 2 Äquiv. $BaCO_3$ und 1 Äquiv. PbO; im Filtrat vom gebildeten $Ba_2PbO_4$ rief $HNO_3$ keine $CO_2$-Entwickelung, $H_2S$ keinen PbS-Nd. hervor. Die Bestimmung des *„disponiblen Sauerstoffs"* ergab die Zahl 2,86 %. (Unter disponiblem O versteht Vf. diejenige Menge O, welche in den betreffenden Verbb. durch Einw. von Reagenzien nutzbar gemacht werden kann, welche also Cl mit HCl giebt und Oxydationswirkungen ausübt.) Die Bestimmung geschieht in folgender Weise: 3 dg Substanz werden mit 1 dg reiner Oxalsäure unter Zusatz verd. $HNO_3$ in der Wärme gelöst. Nach Klarwerden der Fl. titriert man die unverbrauchte Oxalsäure mit $KMnO_4$ zurück. Das Resultat berechnet man auf Oxalsäure und zieht von der an-

fangs zugesetzten Menge letzterer ab. Aus der Differenz berechnet man den disponiblen O nach Gleichung II:

$$\text{I. } \begin{matrix}\text{COOH}\\ \text{COON}\end{matrix} + 2H_2O + O = 2CO_2 + H_2O;$$

$$\text{II. } 126 \quad : 16 = \text{Differenz} : x.$$

Zur Lsg. der Verb. mit Hilfe von Oxalsäure ist auch Essigsäure geeignet, wobei man vor dem Zurückmessen mit $KMnO_4$ etwas $H_2SO_4$ hinzufügen muſs; $PbSO_4$ übt keine störende Wirkung aus. Letztere Methode ist sogar vorzuziehen.

*Bleisaures Strontium*: $Sr_2PbO_4$ entsteht auf ganz analoge Weise wie das Ba-Salz und ist dunkelschokoladenbraun gefärbt. *Bleisaures Calcium*: $Ca_2PbO_4$ bildet sich viel leichter als die vorhergehenden Salze, und zwar schon bei mittlerer Rotglut. Bei Darst. aus $CaCO_3$ und PbO entsteht die Verb. als eine poröse, lockere, wie Lykopodiumsporen leicht bewegliche M. nach 10 Minuten langem Erhitzen unter Luftzutritt.

In W. sind alle drei Salze unl., erteilen jedoch demselben mit der Zeit alk. Rk., wobei sich Erdalkalicarbonat abscheidet. Säuren zerlegen die Salze sämtlich: HCl entwickelt Cl, die übrigen scheiden $PbO_2$ ab, das somit ebenso als Orthobleisäureanhydrid aufzufassen ist, wie $CO_2$ als Orthokohlensäureanhydrid. Zur klaren Lsg. der Salze in Säure ist eine reduzierende Substanz, z. B. Oxalsäure, Zucker etc. nötig. Auch $CO_2$ zerlegt die Salze, ebenso Alkalibicarbonate beim Erhitzen der mit Wasser angeriebenen Mengen auf 40°. Selbst Monocarbonate der Alkalimetalle zersetzen die Salze beim Kochen. Es entstehen dabei Ätzalkalien, welche vollkommen bleifrei sind, falls die Salze kein unverbundenes Pb enthalten. W. bewirkt die Zers. für sich allein unter mehrfachem Atmosphärendruck. Auf diese Weise erhält man durch eine Operation $PbO_2$ und $Ba(OH)_2$, bezw. $Sr(OH)_2$, bezw. $Ca(OH)_2$. Läſst man auf die mit W. unter starkem Druck zers. Salze $NH_4$-Salze einwirken, so erhält man reines $PbO_2$ und die entsprechenden l. Erdalkaliverb., wenn $NH_4Cl$, $NH_4NO_3$, $NH_4C_2H_3O_2$ angewendet wurden. Vf. hält namentlich $Ca_2PbO_4$ für Extraktion des atmosphärischen O und zur Oxydation vieler Substanzen sehr geeignet. Die Unters. wird fortgesetzt. (Ar. **228**. 109—15. [9/12. 89.] Breslau. Pharm. Inst. Univ.) HEFELMANN.

**W. R. Dunstan**, *Über das sogenannte Doppelcyanid von Zink und Quecksilber.* LISTER hat einen Körper, der durch Fällung einer Lsg. von Kaliumquecksilbercyanid mittels Zinksulfat erhalten wird, also ein vorzügliches Antisepticum empfohlen. Er ist frei von den ätzenden Wirkungen des Quecksilbercyanids und stärker antiseptisch als Zinkcyanid. Eine Mischung von Zinkcyanid mit Quecksilbercyanid hat nicht die gleich günstige Wirkung, vermutlich weil aus ihr das Quecksilbercyanid durch W. in Lsg. gebracht wird, während der durch Fällung erhaltene Körper fast ganz unl. in W. ist und deshalb nicht durch Waschen von der Wunde entfernt werden kann. In den Handbüchern ist angegeben, daſs der bei Fällung einer Lsg. von Kaliumquecksilbercyanid mit einer Lsg. von Zinksulfat entstehende Nd. die Zus. eines Zinkquecksilbercyanids, $HgZn(CN)_4$, habe. Vf. suchte diese Verb. sowohl auf diesem Wege darzustellen, als durch Vermischen von Lsgg. von Kaliumquecksilber- und Kaliumzinkcyanid, oder durch Fällung einer Lsg. von Kaliumzinkcyanid mit Sublimatlsg., oder durch Behandlung eines Gemisches von frisch gefälltem Quecksilberoxyd und frisch gefälltem Zinkcarbonat mit Cyanwasserstoff, erhielt aber in allen Fällen Körper, die weit weniger Quecksilbercyanid enthielten, als der Formel $HgZn(CN_4)$ entsprechen. Die entstehenden Nd. enthalten von 1,6—17,77% schwankende Mengen Quecksilbercyanid, welches durch Waschen mit k. W. nicht entfernt werden kann, während die Formel $ZnHg(CN)_4$ einen Gehalt von 68,6% verlangt. Am meisten Quecksilbercyanid enthielten die Niederschläge, als eine k. gesättigte Lsg. von Kaliumquecksilbercyanid mit einer Lsg. von Zinksulfat gefällt wurde. Die Mengen der erhaltenen Ndd. und ihr Gehalt an Quecksilbercyanid nahm ab, je mehr W. die beiden Lsgg. enthielten, und je höher

die Temperatur der Lsg. war. Als Vf. eine kaltgesättigte Lsg. von Kaliumquecksilbercyanid mit einer kaltgesättigten Lsg. von Zinksulfat fällte, erhielt er einen Nd., der 36,17% Quecksilbercyanid enthielt, welches durch Waschen mit k. W. nicht mehr gelöst werden konnte. Es ist also der entstehende Nd. ein Gemisch, in welchem das Quecksilbercyanid von dem Zinkcyanid so fest eingeschlossen wird, daſs es durch k. W. nicht daraus entfernt werden kann. Die Versuche zeigen, wie notwendig es ist, daſs zur Herstellung des Präparates immer unter genau den gleichen Bedingungen gearbeitet wird, und daſs noch durch Versuche von medizinischer Seite festgestellt wird, welcher Gehalt des Präparates an Quecksilbercyanid der vorteilhafteste, und demnach welche Bereitungsart desselben vorzuschreiben ist. — In der sich an den Vortrag anschlieſsenden Diskussion sprach LISTER die Vermutung aus, welche durch weitere Versuche noch zu bestätigen ist, daſs das Präparat mit dem gröſsten Gehalt an uml. Quecksilbercyanid für die chirurgische Anwendung sich am meisten empfehlen dürfte. (Pharm. Soc. of Great Britain. [12'2.*]; PTr. [3.] **1025**. 653—58 u. 663—65, London. Lab. der pharm. Gesellsch.) BODLÄNDER.

## Organische Chemie.

**Heinrich Goldschmidt** u. **Alois Meiſsler**, *Versuche zur Konstitutionsbestimmung tautomerer Verbindungen.* I. *Theoretisches.* Tautomere Verbb., d. h. solche Verbb., welche je nach Umständen im Sinne zweier verschiedener Konstitutionsformeln reagieren, bestehen zumeist nur in der einen Form. Vf. ist der vorläufig ohne jeden Beweis gelassenen Ansicht, daſs wenn eine tautomere Verb. unter dem Einflusse eines Elektrolyten reagiert, diese Verb. es in der Form thut, welche durch die freien Ionen des Elektrolyten bedingt wird. Diese Ionen sollen nämlich eine Wirkung elektrischer Natur auf die Atome der tautomeren Verb. ausüben und beispielsweise soll bei der Einw. von NaOH auf Thiacetanilid das Natrium auf den elektronegativen Schwefel einwirken, das Hydroxyl aber auf den elektropositiven Wasserstoff. Hierdurch wird im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5.NH.CS.OCH_3 + Na + OH = C_6H_5.N:C(SNa).CH_3 + HOH$$

die tautomere Form gebildet.

Vf. will deshalb alle Elektrolyte bei der Konstitutionsbestimmung tautomerer Verbb. ausgeschlossen wissen, nicht minder alle Verbb., welche intermediäre Anlagerungsprodd. erzeugen und dadurch Atomverschiebungen bedingen können. Selbstverständlich dürfen derartige Verbb. auch nicht bei der Rk. entstehen. Diesen Anforderungen genügt nach GOLDSCHMIDT's Ansicht das Phenylcyanat, doch ist zu bemerken, daſs dies nach den bisher noch nicht veröffentlichten Unterss. von BECKMANN u. von DITTRICH (vgl. S. 587, AUWERS) keineswegs der Fall scheint, weshalb die darauf gegründeten Schlüsse immerhin noch unsicher sind.

II. *Experimentelles.* Phenylcyanat reagiert mit Dichlorhydrochinondicarbonsäureester (**88**. 970. H. u. Z.), mit Dibromhydrochinondicarbonsäureester und Tetraoxyterephtalsäureester (BÖNIGER, **88**. 1171), Phloroglucin und dessen Tricarbonsäureester, für welche nach dem obigen die Anwesenheit von Hydroxylgruppen anzunehmen sind, während für die bei den gewählten Bildungen nicht reagierenden Verbb., nämlich Succinylobernsteinsäureester, Chinondihydrodicarbonsäureester, Dioxychinondicarbonsäureester (**88**. 970), sowie Dioxychinon die Ketonformeln wahrscheinlich werden. Thiocarbanilid wirkt bei niederer Temperatur nicht, bei höherer Temperatur unter Bildung von Diphenylharnstoff und Phenylsenföl auf Phenylcyanat, da festgestellt wurde, daſs Merkaptan mit Phenylcyanat normal unter Bildung von Phenylcarbaminthiäthyl reagiert, ist nicht anzunehmen, daſs in Thiocarbanilid eine Sulfhydrylgruppe

enthalten ist. Ferner wurde mit Hilfe von Phenylcyanat versucht, zu entscheiden, ob $\alpha$-$\alpha'$-Lutidon (**87**. 333) u. Carbostyryl (H. III. 762) Oxynitrile (—COH=N—) oder Ketoxime (—CO—NH—) sind, eine Aufklärung aber nicht erzielt. Zwar erfolgte Einw., aber gebildet wurde Phenylamidolutidin (**87**. 333) und $\alpha$-Chinolyldiphenylharnstoff, $CO<^{NH.C_6H_5}_{N(C_6H_5)(C_9H_6N)}$. Für Isatin werden GUMPERT's frühere Verss. bestätigt und daraus geschlossen, daſs dem Isatin die Laktamformel $C_6H_4<^{CO}_{NH}>CO$ zukommt (B. **23**. 253—80. 24/2. [27/1.] Zürich. Chem. anal. Lab. d. Polyt.) WAGNER.

**Br. Pawlewski**, *Zur Kenntnis von Paraffin.* Primaozokeritparaffin des Handels, $D^{20}$. 0,917°, F. 64—65°, E. 61—63°, C 84,86%, H 15,02% (zusammen 99,88%, also sauerstofffrei, vgl. dagegen H. II. 139) ist l. in je 100 Tln. Ameisensäure 0,013, in Eg. 0,06, käufl. Bzl. 1,99, in käufl. Xylol 4,00, in Chlf. 2,42. Molekulargewichtsbestimmung nach RAOULT gab in Eg.Werte zwischen $C_{24}H_{50}$ und $C_{27}H_{56}$, in verd. Bzl.- oder Xylollsg. die doppelte Molekulargröſse, also $C_{48}H_{100}$ bis $C_{54}H_{112}$ u. in konz. Lsg. etwa $(C_{24}H_{50})_4$ bis $(C_{27}H_{56})_4$. Paraffin scheint sich in Bzl.- etc. Lsg. wie ein Kolloid (vgl. PATERNÒ **90**. I. 75) zu verhalten. Hierfür spricht, daſs schon 1%ige, bei 20° erhaltene Lsgg. in Bzl. bei 13—15° völlig zu einer Gallerte erstarren. Dünnere Paraffinspäne zerfallen unter Äther unter teilweiser Lsg., aus letzterer scheidet sich Paraffin gallertartig ab. Aus Essigsäure werden stets Schuppen erhalten. Die kolloidale Natur soll das Auftreten im Rohpetroleum — als Vaseline — erklären. (B. **23**. 327—29. 24/2. (13/2.) Lemberg. Techn. Hochsch.) WAGNER.

**L. Niemilowicz**, *Über die Einwirkung des Bromwasserstoffs und der Schwefelsäure auf primäre Alkohole.* Freies Brom, welches bei der gegenseitigen Einw. der Bromwasserstoffsäure u. Schwefelsäure im umgekehrten Verhältnisse zur Temperatur und bis zu einem gewissen Grade im geraden Verhältnis zu der Menge der Schwefelsäure entsteht, wirkt bei Gegenwart von primären Alkoholen auf letztere unter Bildung von Monobromiden, *Dibromiden* und *Tribromiden* nach folgenden Gleichungen:

I. $R.CH_2.CH_2.OH + H_2SO_4 + Br_2 = RCHBr.CH_2Br + (H_2SO_4 + H_2O)$:
II. $RCH_2.OH + H_2SO_4 = HO.SO_2.OCH_2R + H_2O$;
$HO.SO_2.OCH_2R + HBr = H_2SO_4 + R.CH_2Br$.

Auſser diesen können noch höhere Bromide entstehen. Die Ausführung dieser neuen und wegen der leichteren und besseren Ausbeute an Dibromiden und Tribromiden vorteilhafteren Methode ist immer die gleiche. Man giebt in einen Kolben eine dem vierfachen Gewichte der berechneten Bromwasserstoffsäure (K. 125°) entsprechende Menge Schwefelsäure ($D^{15}$. 1,842), in welche ein Thermometer und der Auslauf eines Scheidetrichters eintaucht; ein mit dem Kolben verbundener, schief aufwärts gerichteter Kühler steht noch mit zwei Waschflaschen mit W. u. mit einer Saugpumpe in Verb. In den gekühlten Kolben wird etwas Bromwasserstoffsäure abgelassen, umgeschwenkt, Alkohol hinzugefügt, hierauf wieder HBr bis zur Rotfärbung, dann bis zur Dehydrattemperatur, d. h. bis zu der Temperatur, bei welcher eine Maximalausbeute an Dibromiden erzielt wird, erwärmt. Nach dem Entfärben wird wieder abgekühlt, HBr von neuem hinzugegeben, erwärmt und in dieser Weise fortgefahren, bis alles HBr verbraucht ist. Die gebildeten Monobromide lösen sich in der warmen Schwefelsäure, die höheren Bromderivate scheiden sich als schweres Öl ab, so daſs sie leicht getrennt werden können.

Aus Methyl- und Äthylalkohol konnten hierbei keine Di- und Tribromide, aus Isamylalkohol keine Dibromide erhalten werden, während die anderen Alkohole sowohl Mono-, als Di- und Tribromide lieferten; auſserdem zeigte sich, daſs die eine Isopropylgruppe enthaltenden Alkohole viel leichter durch $H_2SO_4$ angegriffen werden und leichter als die Normalalkohole Tribromide liefern. — Resultate bei einigen

Alkoholen: 1. Normalpropylalkohol lieferte bei 60° (Dehydrattemperatur): a. $CH_3.CH_2.CH_2Br$, (K. 71°); b. $CH_3.CHBr.CH_2Br$, (K. 141,6°), Ausbeute 60% der berechneten Menge; c. $C_3H_5Br_3$, (K. 209—210°), wahrscheinlich ein Gemenge isomerer Tribrompropane. 2. Normalbutylalkohol bei 50°: a. $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2Br$; b. $C_4H_8Br_2$, (K. 153—154°). Stellung des Bromatoms noch nicht ermittelt; c. $C_4H_7Br_3$, (K. gegen 220° unter Zersetzung) in geringer Menge. 3. Isobutylalkohol bei 40°: a. $CH_3)_2(CH.CH_2Br$, (K. 92°); b. $(CH_3)_2CBr.CH_2Br$, (K. 147—150°); c. $(CH_3)_2CBr.CHBr_2$, (K. 200° unter Zers). 4. Isoamylalkohol bei 30°: a. $C_5H_{11}Br$, (K. 120°); b. $C_5H_9Br_3$, (K. 222° unter Zers.). Schließlich sei noch bemerkt, daß die fraktionierte Dest. der Di- und Tribromide am besten im luftverdünnten Raume vorgenommen wird. (MCh. **10**. 813—28. 23/1. [24/10. 89.] Wien. Chem. Laborat. d. k. k. Militär-Sanit. Komités.) WACHT.

**Karl Auwers** und **Victor Meyer**, *Über Tetramethylbernsteinsäure und Trimethylglutarsäure.* Die beim Benzil aufgefundenen Isomerieverhältnisse der Oxime können im allgemeinen auch bei anderen o-Diketonen beobachtet werden, nachgewiesen sind sie beim p-Tolil und Anisil (STIERLIN **89**. I. 428) und Mononitrobenzil (HAUSMANN, Heft 14), nicht aber beim Diacetyl. Zur Erklärung des letzteren Umstandes kann der starke polare Gegensatz zwischen Methyl- und Isonitrosogruppe dienen, welche nur die begünstigste Form dauernd bestehen läßt. Dann war bei dem noch größeren Gegensatz zwischen Methyl und Carboxyl die Existenz einer nach den MEYER'schen Annahmen zwar möglichen isomeren Tetramethylbernsteinsäure ganz unwahrscheinlich. Früher war schon mitgeteilt, daß die Vff. die Unters. der angeblich vorliegenden isomeren in Angriff genommen haben und weiterhin, daß nicht Tetramethylbernsteinsäure vorliegt (**89**. II. 690). Die Säure ist vielmehr $\alpha$-Trimethylglutarsäure, und ihre Entstehung aus $\alpha$-Bromisobuttersäure wird nach:

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ CBr \\ |\diagdown CH_3 \\ CH_3 \end{array} + \begin{array}{l} BrCH_2 \\ | \\ CH.CH_3 \\ | \\ COOH \end{array} + Ag_2 = 2AgBr + \begin{array}{l} \diagup C(CH_3)_2-COOH \\ CH_2 \\ \diagdown CH(CH_3).COOH \end{array}$$

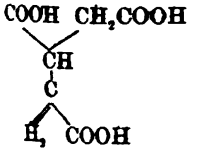
verständlich. Wie bei der Rk. ein Teil der $\alpha$-Bromisobuttersäure zu $\beta$-Bromisobuttersäure wird, ist **90**. I. 16 erklärt.

Daß, wie früher vermutet (**90**. I. 16), s-$\alpha$-$\alpha$-Dimethyladipinsäure vorliegt, ist ausgeschlossen, da die beiden möglichen isomeren $\alpha$-$\alpha$-Dimethyladipinsäuren nach Privatmitt. ZELINSKY's andere Eigenschaften zeigen. Weiter spricht für die Konstitution, daß die wirkliche Tetramethylbernsteinsäure sich nicht nach VOLHARD und ZELINSKY (**88**. 6) im offenen Gefäß bromieren läßt, daß dies aber bei der isomeren der Fall ist. Diese bromierte Säure liefert sehr leicht mit Alkali eine einbasische Laktonsäure:

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2{=}C-CH_2.C.CH_3 \\ \qquad\quad CO-O\diagup\diagdown COOH \end{array},$$

was wiederum für das Vorliegen einer $\gamma$-Bromglutarsäure, nicht einer $\delta$-Bromadipinsäure spricht.

Der Nachweis analoger Isomeren wie bei Benzildioximen ist bei N-freien Verbb. demnach noch nicht gelungen, in dieser Beziehung sind jetzt zunächst die Resultate von GRAEBE bei den Benzilcarbonsäuren zu erwarten. Die Vff. werden sich ferner mit der isomeren Carballylsäure GUINOCHET's (**90**. I. 156. 311) beschäftigen, die als Analogon des Benzilmonoxims erscheint, wenn man Carballylsäure als Bernsteinsäure mit dem für H eingetretenen Radikal — $CH_2.COOH$, also als:



$$\begin{array}{l} COOH \quad CH_2COOH \\ \quad\diagdown\diagup \\ \quad\ CH \\ \quad\ | \\ \quad\ C \\ \quad\diagup\diagdown \\ \quad H_2 \quad COOH \end{array}$$

auffaßt. Ein asymmetrisches C-Atom enthielt die Carballylsäure bekanntlich nicht.

*Tetramethylbernsteinsäure*, wl. in k. W., mäßig l. in h. W. und in Ä., Chlf., $CS_2$, ll. in A., Bzl., kl. in Lg., F. wechselt mit der Art des Erhitzen und ist bei raschem Erhitzen etwa bei 200°, die Säure geht sehr leicht in das *Anhydrid* über,

$C_8H_{12}O_3$, Nädelchen aus h. Lg., F. 147°, nur in k. Lg. wl., ferner in k. W. oder k. Sodalsg. *Trimethylglutarsäure*, F. 97°, zll. in k. W. und anderen Lösungsmitteln, wl. in $CS_2$ und Lg., *Anhydrid*, $C_8H_{12}O_3$, Nadeln aus h. Lg., F. 95—96°, K. 262°. Auf die Unterschiede in der elektrischen Leitfähigkeit (von BETHMANN bestimmt) ist gelegentlich dessen Mitteilung darüber zurückzukommen. *α-Bromtrimethylglutarsäureanhydrid*, $C_8H_{11}BrO_3$, Nadeln aus viel h. Lg., ll. bis auf W. und Lg., entsteht durch Bromieren eines Gemisches von 6 g Trimethylglutarsäure und 0,8 g rotem P mit 16 g Br. Lakton der *Oxytrimethylglutarsäure*, $C_8H_{12}O_4$, F. 103—104°, sll. in W., A., Ä., Bzl., Chlf., weniger in $CS_2$, wl. in Lg. (B. **23**. 293—311. 24/2. [8/2] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

**Wilhelm Eschweiler**, *Beiträge zur Kenntnis des Formaldehyds.* Zur Darstellung des *Formaldehyds* bediente sich Vf. der von TOLLENS u. LOEW modifizierten LOEW'schen Methode: Überleiten eines erwärmten Gemisches von Luft und Methylalkoholdampf über glühendes Cu (zusammengerolltes Cu-Drahtnetz). Der Apparat hatte im wesentlichen die von TOLLENS angegebene Konstitution; statt des Kühlers war jedoch eine Vorlage, bestehend in einer zweifach tubulierten Flasche, eingeschaltet; als erste Vorlage diente ein Gefäfs, welches zum zeitweiligen Ablassen der Kondensationsprodukte mit Hahn versehen war. Die an Formaldehyd reichsten Prodd. erhielt Vf., wenn mit der Pumpe so viel durchgesogen wurde, dafs die Cu-Spirale nur in dunkelste, bei Tage nicht sichtbare Rotglut geriet, und dabei die Temperatur des den Methylalkohol umgebenden W. auf annähernd 40° gehalten wurde. In der ersten Vorlage entstehen dann Prodd. mit bis zu 40% Formaldehyd. Die Menge der in allen Vorlagen gesammelten Fl. betrug $^3/_4$ bis $^4/_5$ des angewandten Methylalkohols, einmal wurde sogar fast die gleiche Menge mit 17—18% Formaldehyd gewonnen.

Der Rohformaldehyd reagiert infolge seines Gehaltes an Ameisensäure stets sauer; Vf. fand 0,038—0,068% Ameisensäure darin. Das mit CaO entsäuerte Prod. bildet bei Berührung mit Luft wieder Säure, ja schon bei der Destillation. Niedrig sd. Prodd. sind im Rohformaldehyd nur in sehr geringer Menge vorhanden. Die fraktionierte Destillation ergab fernerhin, dafs in dem Rohprod. ein F. erniedrigender, aufserdem ein D. erhöhender und ein D. erniedrigender Bestandteil vorhanden ist. Bei der *Bestimmung des Formaldehyds* im Rohformaldehyd mittels $NH_3$ nach LEGLER machte Vf. dieselbe Erfahrung wie TOLLENS, welcher verlangt, Formaldehyd mit $NH_3$ zur Titration bei gewöhnlicher Temperatur 1—2 Tage stehen zu lassen. Höhere Temperatur beschleunigt die Rk., einstündiges Erwärmen auf 35°, wie LEGLER angiebt, genügt jedoch nicht. Auf titrimetrischem und gewichtsanalytischem Wege wurden dieselben Zahlen erhalten. Bei reinen Formaldehydlösungen gelingt es nach den Untersuchungen des Vf.s, auch durch $2^1/_2$stündige Oxydation der Lsg. mit $CrO_3$ (29,53 g $K_2Cr_2O_7$ + 30 g $H_2CO_4$ im Liter) bei 130° und Zurücktitrieren der unverbrauchten $CrO_3$ mittels Eisenvitriol den Formaldehydgehalt exakt zu bestimmen. Rohformaldehyd liefert zu hohe Zahlen, da derselbe aufser W., Spuren Ameisensäure noch Methylalkohol enthält. Andere Bestandteile waren im Rohprodukt nicht nachzuweisen. Aus 100 ccm Rohformaldehyd mit 17 Gew.% Formaldehyd konnten nach Zerstörung des letzteren mittels kochender KOH-Lösung 17 g Methylalkohol abdestilliert werden; jedenfalls ist die Menge, da Verluste unvermeidlich sind, noch weit gröfser. Zur Darst. der reinen Formaldehydlösung wurde auf den Destillationskolben ein mehrmals ausgebuchtetes, 30 cm langes Dephlegmatorrohr aufgesetzt und destilliert. Bei der niedrigst sd. Fraktion anfangend, wird zunächst aus dieser der Methylalkohol abdestilliert, und die nächst höhere hinzugefügt, wenn deren D. erreicht war. Auf diese Weise wurde eine Formaldehydlösung, K. 97,5—99°, D. 1,063, erhalten von 20,99 Gew.% Formaldehyd (durch Bestimmung mit $NH_3$, $CrO_3$ und durch Elementaranalyse übereinstimmend ermittelt).

UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Bei dem Versuche, den wss. Formaldehyd durch gebrochene Destillation über 50% hinaus zu konzentrieren, beobachtete Vf. eine Abscheidung von Oxymethylen und Entwicklung gasförmigen Formaldehyds. Andererseits löst sich Oxymethylen reichlich in W. bei längerer Berührung und zeigt dann das Verhalten des wss. Formaldehyds. Man kann als Endprodukt je nach der Konzentration also Oxymethylen oder Formaldehyd erhalten. Um zu erfahren, in welcher Modifikation der Formaldehyd in wss. Lsg. vorhanden ist, bestimmte Vf. die Molekulargröfse von Lsgg. verschiedener Konzentration nach RAOULT's Methode und fand, dafs in verd. Lsgg. nur eigentlicher Formaldehyd von der Molekulargröfse $CH_2O$ = 30 enthalten, in konz. Lsgg. aber ein Körper von höherem Molekulargewicht vorhanden ist. In keinem Falle wurde jedoch die Molekulargröfse des Diformaldehyds $(CH_2O)^2$ = 60 erreicht. Der Paraformaldehyd von TOLLENS ist nach den Unterss. des Vf.s keine einheitliche Verb., sondern vermutlich Oxymethylen mit anhängendem W. oder Methylenglykol, welches letztere in Oxymethylen und W. zerfällt. Das $\alpha$-Trioxymethylen von PRATESI konnte Vf. nicht erhalten, weder durch Erhitzen von sublimiertem und nicht sublimiertem Oxymethylen für sich, noch mit $H_2SO_4$ unter den verschiedensten Verhältnissen im geschlossenen Rohr. In konz. Lsgg. des Formaldehyds scheint Methylenglykol, $CH_2(OH)_2$, enthalten zu sein, das bei starker Verdünnung und besonders beim Erwärmen der Lsg. in W. und Formaldehyd zerfällt: $CH_2(OH)_2 = H_2O + CH_2O$. Möglicherweise verdichten sich, falls durch gröfsere Konzentration Gelegenheit zu Ausscheidungen gegeben ist, 3 Mol. zu Trioxymethylen: $3CH_2(OH)_2 = 3H_2O + C_3H_6O_3$.

Da Formaldehyd bei der gebrochenen Destillation in den letzten Produkten sich anhäuft, so ist anzunehmen, dafs er in wss. Lsg. als nicht flüchtige Verb. enthalten ist; in konz. Lsgg. ist, wie bereits erwähnt, Methylenglykol enthalten, während Diformaldehyd nicht nachgewiesen werden konnte.

Nach dem Verfahren von BERTAGNINI hat Vf. *formaldehydschwefligsaures Natron*: $NHSO_3.CH_2O + H_2O$, tafelförmige Krystalle, an der Luft verwitternd, und *formaldehydschwefligsaures Kali*, $KHSO_3.CH_2O$, tafelförmige Krystalle, dargestellt. Die entsprechende $NH_4$-Verbindung konnte nicht absolut rein erhalten werden. *Methylendipiperidin*, $(C_5H_{10}N)_2CH_2$, erhielt Vf. als eine ölige, farblose Fl. von alk. Rk. durch Einw. von formaldehydschwefligsaurem Natron auf Piperidin in wss. Lsg. Wl. in W., ll. in A., Ä., Chlf. etc., $D^{14}$ 0,9132. Das Methylenpiperidin bildet keine Salze und zers. sich beim Erhitzen mit Säuren in Formaldehyd und Piperidinsalz. (Inaug.-Diss. Univ. Rostock. 1889. Darmstadt. C. F. WINTER.) HEFELMANN.

**Robert Demuth** und **Victor Meyer**, *Über die Einwirkung von Sauerstoff auf Zinkäthyl.* Bei Oxydation organischer Körper, schiebt sich nie O zwischen zwei verbundene Atome, z. B. nicht zwischen C und S oder S und H bei der Oxydation der Merkaptane zu Sulfosäuren. Bekanntlich bilden sich zunächst Disulfide. Bei der Oxydation der Aldehyde nehmen Vff. Mitwirkung des W. an, z. B.:

$$\begin{matrix} CH_3.COH \\ H \\ OH \end{matrix} + O = H_2O + CH_3.COOH.$$

Ein Molekül W. genügt, weil es stets regeneriert wird, also kann diese Erklärung auch für „trockene" Oxydation gelten.

Da nun FRANKLAND aus Zinkäthyl durch Sauerstoff Zinkäthylat erhalten haben will (H. I. 1203), wobei Zwischenschiebung von O stattfinden mufs, prüften Vff. diese Thatsache und finden, dafs die fragliche, auch von ihnen nicht rein erhaltene Substanz nach den Eigenschaften — Explosion beim Erhitzen, Oxydation von KJ in saurer Lsg. bei Luftabschlufs — eher ein Superoxyd ist, welches nach:

$$\begin{matrix} O \\ \| \\ O \end{matrix} + Zn\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} O{-}ZnC_2H_5 \\ | \\ O{-}C_2H_5 \end{matrix}$$

entsteht. Da mit verd. $H_2SO_4$ kein Äthan, sondern nur A. entsteht, kann auch keine Verb. $Zn{<}^{C_2H_5}_{OC_2H_5}$ vorliegen. (B. **23**. 394—98. 24/2. [14/2.].) WAGNER.

**J. Sieber**, *Über das Diäthylendiamin.* Diese Base — das Piperazin, $NH{<}^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH_2}{>}NH$, wurde aus Methylenbromid und Äthylendiamin dargestellt, und ist mit Äthylenimin und Spermin nicht identisch. *Piperazinchlorhydrat*, $C_4H_{10}N_2.2HCl$, Nädelchen, leicht l. in W., unl. in A., $C_4H_{10}N_2.H_2PtCl_6$, gelbe Nädelchen, zll. in h. W., zwl. in h. A., $C_4H_{12}N_2.HgCl_4$, Nädelchen, ll. in h. W., wl. in A., $C_4H_{10}N_2.(C_6H_2[NO_2]_3OH)_2$, gelbe Nadeln, ll. in h. W., kl. in A. (B. **23**. 326 bis 327. 24/2. [13/2.] Breslau. Univ.-Lab.) WAGNER.

**C. O'Sullivan**, *Arabinon, das Saccharon der Arabinose.* Zur Ergänzung und Richtigstellung des Referats (**90**. I. 316) sei nach dem jetzt vorliegenden Original der Arbeit Folgendes nachgetragen. Bei Behandlung der Geddinsäure aus Geddagummi mit $H_2SO_4$ entsteht neben Arabinose ein Körper, der durch wiederholtes Lösen in Methylalkohol und fraktioniertes Fällen der Lsg. mit Ä. gereinigt wurde. Dieser Körper konnte bisher nicht krystallisiert erhalten werden (während die Arabinose krystallisiert); er hat $[\alpha]_D$ + 198.5°, und sein Reduktionsvermögen beträgt 58,8% von dem der Dextrose. Der Körper geht bei Behandlung mit 2%iger $H_2SO_4$ in Arabinose über und verhält sich daher zur Arabinose entweder wie Maltose *(Amylon)* oder wie Dextrin *(Amylin)* zu Glykose. Wäre er ein Körper, der zur Gruppe der Maltose und des Rohrzuckers (Saccharon) gehört, eine „*on*"-Verbindung, so müfste sein Molekül $C_{10}H_{18}O_9$ ($2C_5H_{10}O_5 - H_2O$) sein, während es, wenn es zur Gruppe des Dextrins gehörte, also eine „*in*"-Verbindung wäre, durch die Formel $n(C_5H_8O_4)$ ausgedrückt werden müfste, wo n beträchtlich gröfser als 2 ist. Die Elementarzersetzung und die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmung nach RAOULT sprechen zu Gunsten der ersteren Annahme. Der Körper ist eine „*on*"-Verbindung und erhält wegen seiner Beziehung zur Arabinose den Namen Arabinon. (JCh. **57**. 59—63.) BODLÄNDER.

**C. F. Crofs** und **E. J. Bevan**, *Cellulose und Alkalien; Benzoate der Cellulose.* Das aus einer Lsg. von Cellulose in Kupferammonium oder in Zinkchlorid ausfallende Cellulosehydrat ist in Alkalien l., und durch Behandlung der alk. Lsg. mit Benzoylchlorid erhält man Cellulosebenzoate, die in Eisessig l. sind, auf Zusatz von W. flockig ausfallen, bei hohen Temperaturen schm. und bei fortgesetzter Erhitzung Benzoësäuredämpfe entweichen lassen. Das in Alkalien l. Hydrat der Cellulose wird von Mikroorganismen aufgenommen und dient für diese als Nährboden. Es ist wahrscheinlich, dafs in den Pflanzen zur Zeit des Wachstums solche Cellulosehydrate vorhanden sind, und bei der Bestimmung der Cellulose ist auf die Löslichkeit des Cellulosehydrates in Alkalien Rücksicht zu nehmen. Vff. glauben auch, dafs die von LANGE vorgeschlagene Methode der Cellulosebestimmung im Holze durch Erhitzen mit der 3—4fachen Menge Alkali in 50%iger Lsg. auf 180° Fehler einschliefse wegen der Löslichkeit von Cellulosehydrat in W. Besser ist die alte Methode, das Lignin in sein Chlorid zu verwandeln u. das Chlorid durch Behandlung mit Natriumsulfit in Lsg. zu bringen u. so von der Cellulose zu trennen. (ChN. **61**. 87.) BODLÄNDER.

**Otto Hecht**, *Über Propylsenföl und neue Thioharnstoffe.* Vf. hat n-Propylsenföl dargestellt und daraus einige Propylthioharnstoffe. Auch einige andere Harnstoffe werden beschrieben. Vf. erhielt identische Harnstoffe, z. B. aus Propylsenföl und Methylamin und aus Methylsenföl und Propylamin, woraus er schliefst, dafs die substituierten Thioharnstoffe wirkliche Thiocarbamide, $CS(NHX)_2$, nicht aber Verbb. der Form $C(SH){<}^{NX}_{NHX}$ sind.

*Propylsenföl* wurde in üblicher Weise aus Propylamin gewonnen, dessen Dar-

stellung aus „reiner" Buttersäure des Handels wegen deren Unreinheit nicht gelang. $C_3H_7.N:CS$, flüssig, $K_{748}$.152,7°, $D^0_0$.0,9909, $D^{99.4}_0$.0,89237, wl. in W., mischbar mit A., Ä., Aceton, Chlf., Bzl., PAe.; *Propylthioharnstoff*, $C_3H_7.NH.CS.NH_2$, monokline, vierseitige Blättchen, 1,3642 : 1 : 1,1669, $\beta$ = 56°21′ (HAUSHOFER); F. 110° ll. in A., zll. in W.; *s-Methylpropylthioharnstoff*, $CH_3.NH.CS.NH.C_3H_7$. Blättchen aus sehr verd. A., F. 79°, wl. in k. W., zll. in h. W., sll. in A., Methylalkohol, Aceton, Chlf., ll. in Ä., Bzl., $CS_2$, kl. in PAe.; *s-Äthylpropylthioharnstoff*, $C_6H_{14}N_2S$, Blättchen, F. 52°, zll. in k. W., noch mehr in h. W., sonst wie auch die weiter beschriebenen Dialkylthioharnstoffe wie der vorige l.; *s-Dipropylthioharnstoff*, $C_7H_{16}N_2S$, Blättchen aus h. W., F. 71°, wl. in k. W., besser in h. W.; *s-Dipropylharnstoff*, $C_7H_{16}N_2O$, Nadeln aus h. W., F. 105°; *s-Propylallylthioharnstoff*, $C_7H_{14}N_2S$, Blättchen, F. 60°, zwl. in k. W., leichter in h. W.; *s-Propylphenylthioharnstoff*, $C_{10}H_{14}N_2S$, Blättchen aus verd. A., F. 63°, wl. in k. und h. W.; *s-Dimethylthioharnstoff*, F. 51,5°, sll. in W., zwl. in Ä., Bzl., $CS_2$, sintert wie alle untersuchten Dialkylthioharnstoffe etwas unterhalb des F.; *s-Methylallylthioharnstoff*, $C_5H_{10}N_2S$, F. 52°; *s-Äthylallylthioharnstoff*, $C_6H_{12}N_2S$, tafelförmige Krystalle, F. 47°; *s-Diallylthioharnstoff*, $C_7H_{12}N_2S$, Blätter aus verd. A., F. 49,5°.

Vf. beobachtete den F. des *Methylpententhioharnstoffes* bei 129° statt 125°. (B. **23**. 281—88. 24/2. [3/2.] Würzburg.) WAGNER.

**G. G. Henderson** und **J. M. Campbell**, *Die Wirkung von Chromoxychlorid auf Nitrobenzol.* Wird eine 50%ige Lsg. von Chromoxychlorid in Chlf. mit einer ebensolchen Lsg. von Nitrobenzol auf dem Wasserbade erhitzt, so scheidet sich unter Entwickelung von HCl ein braunes Pulver aus, das nach dem Waschen mit Chlf. die Zus. hat $C_6H_3(NO_2)_2CrO_2Cl$. Die Verb. ist sehr hygroskopisch u. zerfällt im W. unter starker Wärmeentwickelung in Chromchlorid, Chromsäure u. Nitrobenzol. Nitrochinon, welches nach ETARD, sich dabei bilden soll, haben Vff. nicht gefunden. Wenn man aber ein Nitrotoluol enthaltendes Nitrobenzol anwendet, so bildet sich neben Nitrobenzol in kleiner Menge p-Nitrobenzoësäure, deren Eigenschaften denen des Nitrochinons so ähnlich sind, daſs man eine Verwechselung dieses mit jenem bei ETARD annehmen darf. (LChS. [6/12.* 89.]; ChN. **61**. 92. 21/2.) BODLÄNDER.

**M. J. Konowaloff**, *Derivate des Nonaphtens.* Aus dem KW-stoffe $C_9H_{18}$ (**90**. I. 426) erhielt Vf. der Reihe nach die Verbb. $C_9H_{17}Cl$, $C_9H_{17}J$, $C_9H_{17}(C_2H_3O_2)$ u. $C_9H_{17}(OH)$. Die Haloidderivate zeigten einen sekundären Charakter; aus dem Chloride wurde mittels Brom und Bromaluminium das *Tribrompseudocumol* erhalten. Der Alkohol verhielt sich bei der Oxydation wie ein sekundärer. $PCl_5$ führte ihn in das ursprüngliche Chlorid $C_9H_{17}Cl$ zurück. Mit Carbanil gab der Alkohol eine krystallinische Verb. Optisch erwies sich der Alkohol $C_9H_{17}OH$ inaktiv. Durch Entziehung der Haloidwasserstoffelemente aus den Haloidderivaten des Alkohols wurden zwei isomere, zweiwertige Naphtylene, $C_9H_{16}$, erhalten, von denen das eine durch Hydrogenisieren in das ursprüngliche Nonaphten übergeführt werden konnte. Aus den angeführten Thatsachen ergiebt sich also der Zusammenhang zwischen allen Derivaten des Nonaphtens, die Individualität desselben u. die Stellung der substituierenden Gruppen im Kerne. Weiter wurden noch die Verbb. $(C_9H_{17})_2O$ und $C_9H_{16}Cl_2$ erhalten. Letzteres Chlorid gab beim Entziehen von 2 Mol. HCl den KW-stoff $C_9H_{14}$, ein Homologes der Terpene, das auch den Terpenen analoge Eigenschaften zeigte. (8. Kongreſs russ. Naturf. u. Ärzte in Petersburg. 4./16. Jan.; ChZ. **16**. 145. 1/2.) SACHSSE.

**M. Nencki**, *Über die Verbindungen der flüchtigen Fettsäuren mit Phenolen.* Nachdem Vf. schon früher beobachtet hatte, daſs beim Erhitzen von Eisessig mit Phenolen u. Chlorzink zum Sd. *Acetylphenole*, d. h. *Oxyacetoketone* sich bilden, indem das Acetyl den Wasserstoff im Benzolkern substituiert, daſs bei weiterer Wasserentziehung aus den Oxyketonen Farbstoffe entstehen, (gemeinschaftlich mit W. SCHMID, N. SIEBER u. F. RASIŃSKI, (Jp. NF. **23**. 147. 537. 546. **25**. 273), ferner daſs Ameisen-

säure, mit Phenolen u. Chlorzink erhitzt, nicht Formylphenole, sondern *Aurine* liefert, zeigte sich, daſs ebenso wie die Essigsäure, auch die Propionsäure, Buttersäure und Valeriansäure beim Erhitzen mit Phenolen und Chlorzink die entsprechenden Oxyketone liefern. Letztere sind meist schön krystallisierende Körper, wl. oder unl. in W., ll. in A., wie z. B. das mittels Propionsäure von GOLDZWEIG erhaltene Propionylphenol, welches bei der Oxydation p-Oxybenzoësäure liefert. Das gleiche Propionylphenol (F. 148,5°) erhielt W. H. PERKIN sen. (**89**. II. 405) bei Einw. von Phenol auf Propionylchlorid neben Propionsäurephenylester. Auſser Propionylphenol wurden auf analoge Weise *Valerylphenol*, *Propionylhydrochinon*, *Propionylresorcin*, *Propionylpyrogallol* und *Propionyl-α-naphtol* und auſserdem auch aus flüchtigen Fettsäuren und aromatischen KW-stoffen bei Anwendung geeigneter Kondensationsmittel neue Körper erhalten, welche näher untersucht werden. Die Unters. der ganzen Reihe dieser Oxyketone und ihrer Derivate behält sich Vf. vor. (MCh. **10**. 906—7. 23/1. [12/12. 89.] Bern.) WACHTER.

**Albert Hafner**, *Über einige Derivate des p-Nitrobenzylchlorids.* Aus p-Nitrobenzylchlorid (H. II. 70) kann zwar durch $NH_3$ das sekundäre und tertiäre Amin erhalten werden, nicht aber das primäre. Vf. erhielt es nach der GABRIEL'schen Methode (**87**. 1105) mit Hilfe von Phtalimidkalium und beschreibt die Darstellung und Derivate. Das Amin selbst hat SALKOWSKI (**89**. II. 752) schon beschrieben. Vf. erwähnt noch die Bildung eines krystallinischen Carbonats durch $CO_2$-Anziehung.

*p-Nitrobenzylaminchlorhydrat*, $C_7H_6NO_2.NH_2.HCl$, Blättchen aus W., zll. in W., wl. in A.; $(C_7H_8N_2O_2)_2H_2PtCl_6$, orangefarben; *p-Nitrobenzylacetamid*, $C_9H_{10}N_2O_3$, F. 133° (nicht 125° H. II. 357); *p-Nitrobenzylbenzamid*, $C_{14}H_{12}N_2O_3$, Nadeln aus A., F. 155—156°; *p-Nitrobenzylharnstoff*, $C_8H_9N_3O_3$, mit Silbercyanat bereitet, Nadeln aus A., F. 196—197°. unl. in W. u. Bzl., ll. in Eg. u. A.; *p-Dinitrodibenzylthioharnstoff*, $C_{15}H_{14}N_4O_4S$, Nadeln, F. 202°, u. Zers., wl. in A., besser in Eg.; *p-Dinitrodibenzylharnstoff*, $C_{15}H_{14}N_4O_5$, Nadeln aus Eg., F. 234°, wl. in A., unl. in Ä.; *p-Nitrobenzylcarbaminsaures Äthyl*, $C_{10}H_{12}N_2O_4$, Nadeln aus Ä., F. 116—117°, ll. in Ä.; *p-Amidobenzylphtalimidin*, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CH_2\end{matrix}>N.C_7H_6NH_2$, durch Reduktion von p-Nitrobenzylphtalimid mit Sn u. HCl, Blättchen aus Alkohol, F. 187—188°, Chlorhydrat, $C_{15}H_{14}N_2O.HCl$, wurde nur einmal erhalten, später Salze mit mehr Salzsäure, $(C_{15}H_{14}N_2O)_2(HBr)_3$, sll. in W., F. u. Zers. 215°; $(C_{15}H_{14}N_2O)_2H_2PtCl_6$. Oktaëder, $C_{15}H_{14}N_2O$, $C_6H_2(NO_2)_3OH$, gelbe Nadeln; $C_{15}H_{14}NO_2$, $HSnCl_3$, F. 183°, Acetylverb., $C_{15}H_{13}O:NC_7H_6NHC_2H_3O$, F. 226—227°, ll. in Eg., wl. in A., unl. in Ä.; *p-Oxybenzylphtalimidin*, $C_8H_6O:NC_7H_6OH$, rote Nadeln aus h. W., F. 187—188°. Die Spaltbarkeit des Amido- und Oxybenzylphtalimidins gab noch nicht bestimmte Resultate. (B. **23**. 337—45. 24/2. [4/2.] Berlin. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

**J. Ginsberg**, *Über das Apiol.* Die aus Isapiol (6) mit $MnO_2$ (60) und $H_2SO_4$ (60 in 240 W.) bei Siedehitze erhaltene Säure (**88**. 1310) nennt Vf. *Aponsäure*. Aus dem Reaktionsgemisch wird sie mit Ä. aufgenommen und aus viel sd. W. umkrystallisiert. Die Formel ist: $C_{14}H_{12}O_6$ oder $C_{14}H_{10}O_6$ (Molekulargewicht trotz Löslichkeit in Eg. nicht bestimmt. Ref.), Nadeln, F. 252° u. Zers., kl. in k. W., Bzl., PAe., wl. in Ä., besser in h. A. u. $CS_2$, unverändert l. in Eg. u. konz. $H_2SO_4$. Die im Isapiol vorhandenen beiden Methoxylgruppen sind in der *Aponsäure* nicht enthalten, die Säure ist sehr beständig; $HNO_3$ (1,48), $PCl_3$, $PCl_5$, Cl, Br, $CrO_3$ in Eg. sind ohne Einw. $CaC_{14}H_{10}O_6$ oder $CaC_{14}H_8O_6$, körniger Nd., wl. in k. W., leichter in sd. W.; $C_{14}H_{10}O_6Ag_2$ oder $C_{14}H_8O_6Ag_2$, käsiger Nd.; $C_{14}H_{10}O_6Ba$ oder $C_{14}H_8O_6Ba$, l. in W., durch A. daraus fällbar; $C_{14}H_{10}O_6(C_2H_5)_2$ oder $C_{14}H_8O_6(C_2H_5)_2$, aus dem Ag-Salz mit $JC_2H_5$, Nadeln aus sd. W., F. 119—120°, zll. in den meisten Lösungsmitteln. (B. **23**. 323—25. 24/2. [13/2.] Berlin. org. Lab. d. techn. Hochsch.) WEG.

**Rudolf Jahoda**, *Über o-Nitrobenzylsulfid und Derivate desselben.* o-Nitrobenzylchlorid wird nach LELLMANN u. STICKEL (B. **19**. 1611) mittels Zinn u. Salzsäure zu o-Benzylenimid reduziert; geschieht die Reduktion aber durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die mit Ammoniak versetzte alkoh. Lsg. des o-Nitrobenzylchlorids, so erhält man folgende Prodd.: 1. *o-Nitrobenzylsulfid:* $NO_2—C_6H_4—CH_2—S—CH_2—C_6H_4—NO_2$, (F. 124°, weifse Krystallblättchen, bezw. meſsbare monokline Krystalle aus Bzl., unl. in W., ll. in h. A., Bzl., Chlf., Eisessig). Diese Verb. wird durch Zinn und Salzsäure zu o-Amidobenzylsulfid, $NH_2—C_6H_4—CH_2—S—CH_2—C_6H_4—NH_2$, (F. 70°, gelbe Nadeln, ll. in A. u. Ä.), reduziert u. mittels Salpetersäure (D. 1,3) zu dem *Sulfoxyd*, $(C_6H_4CH_2NO_2)_2SO$, (F. 162°, bezw. 163°, weifs, ll. in Ä. u. A.), mittels rauchender Salpetersäure zu dem *Sulfon*, $(C_6H_4CH_2NO_2)_2SO_2$, (F. ca. 200°, weifse Nädelchen) oxydiert; 2. *Disulfid*, $(C_6H_4CH_2NO_2)_2S_2$, (F. 47°, gelbe Krystalle von heftig reizendem Geruch, mit Wasserdämpfen flüchtig). Dasselbe giebt mit Quecksilberchlorid einen weifsen Niederschlag und wird mittels Zinn- und Salzsäure zu Sulfhydrat reduziert, welch' letzteres teils durch den widerlichen Geruch, teils durch die Rotfärbung mit Eisenchlorid sich kenntlich macht; 3. ein schwefelhaltiger Körper, welcher bei ca. 100° schm., aber wegen der geringen Menge nicht weiter untersucht werden konnte. MCh. **10**. 874—83. 23/1. [14/11. 89.] (Wien, k. k. Versuchsanst. f. Lederindustrie.) WACHTER.

**K. Auwers**, *Über das Oxim des p-Tolylphenylketons.* Nach der HANTZSCH-WERNER'schen Theorie (**90**. I. 370) müssen auch die Oxime gewisser Monoketone eine stereochemische Isomerie zeigen, welche der bei den Benzilderivaten entspricht, während nach V. MEYER's Annahmen in solchen Fällen nur ein Oxim sich bilden kann. Dies ist z. B. bei allen Ketonen X.CO.Y der Fall, wo nach HANTZSCH-WERNER die Oxime:

$$X—C(=NOH)—Y \quad \text{und} \quad X—C(=HON)—Y$$

vorkommen können. Erhalten wurde vom Vf. aus p-Tolylphenylketon nur ein Oxim, welches durch A. nicht umgelagert werden konnte. Dafs andere umlagernde Agenzien p-Toluylsäureanilid bilden, haben schon BECKMANN und WEGERHOFF (**89**. II. 138) nachgewiesen.

Einen Beweis gegen die HANTZSCH-WERNER'sche Theorie bildet natürlich dieses negative Ergebnis nicht, Vf. bemerkt übrigens, dafs nach Privatmitteilungen BECKMANN's einerseits und M. DITTRICH's andererseits an V. MEYER GOLDSCHMIDT's Annahme über die Strukturidentität der beiden Benzaldoxime keineswegs einwurfsfrei ist (vergl. **90**. I. 268). Den F. des p-Tolylphenylketoxims fand Vf. bei 153—154° (B. u. W. 140°), das Acetylderivat, $C_{16}H_{15}NO_2$, Prismen aus A., F. 123—124°. (B. **23**. 399—403. Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

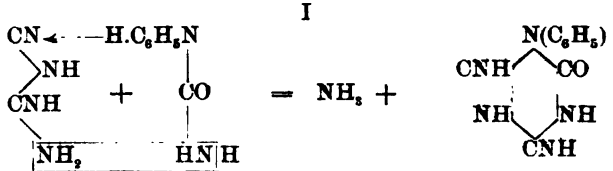
**A. Smolka** u. **A. Friedreich**, *Über Phenylammelin und Phenylisocyanursäure.* Um analog der Darstellung von Ammelin aus Dicyandiamid u. Harnstoff (**88**. 1461) u. aus Biguanid u. Harnstoff (**89**. I. 715) auch ein monoalkyliertes Ammelin zu erhalten, erhitzten Vff. ein Gemenge von salzsaurem Phenylbiguanid u. Harnstoff eine halbe Stunde auf 150—160°. Aus dem Rkprod. wurde nur eine kleine Menge Phenylammelin gewonnen. Auch als Dicyandiamid und Monophenylharnstoff zusammen erhitzt wurden, wurde nur wenig mehr Phenylammelin gebildet. Gar nichts von dem Körper bildete sich durch Erwärmen von Biguanidchlorhydrat mit Monophenylharnstoff; es entstand dabei Anilin. Da Dicyandiamid und Phenylharnstoff Phenylammelin bilden, Biguanid u. Phenylharnstoff aber nicht, so war anzunehmen, dafs sich wohl die Cyangruppe des Dicyandiamids mit der phenylierten Amidogruppe des Harnstoffes verbinden könne, dafs aber die Amidogruppe des Dicyanamids oder eine von beiden des Biguanids die Phenylgruppe des Harnstoffes an sich reifst und damit Anilin bildet. Eine bessere Ausbeute war zu erwarten — u. trat auch ein —

wenn $\alpha$-Diphenylharnstoff mit Dicyandiamid erhitzt wurde. Es verbindet sich dann die eine Phenylamidogruppe des Harnstoffes mit der Cyangruppe, die andere bildet mit der Amidogruppe des Dicyandiamids Anilin. Das so dargestellte *Phenylammelin*, $C_3H_4(C_6H_5)N_5O$, bildet ein weifses Pulver; unl. in W., l. in Säuren u. Alkalien, wl. in A. Das salzsaure Salz, $C_3H_4(C_6H_5)N_5O.HCl$, ist wasserfrei, das Platindoppelsalz ebenfalls, das saure Sulfat hat $^1/_2$ Molekül Wasser. Versetzt man eine Lsg. des Phenylammelins in $HNO_3$ mit $AgNO_3$, so entsteht die in Wasser wl. Verbindung $2C_3H_4(C_6H_5)N_5O.AgNO_3$.

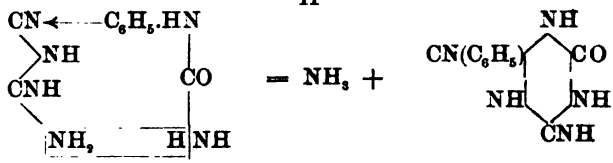
Bei wiederholtem Abdampfen des Phenylammelins mit konz. HCl oder beim Erhitzen damit unter Druck entsteht *Phenylisocyanursäure*, $C_3H_3(C_6H_5)N_3O_3$; wasserfreie Nadeln, in k. W. swl., in h. W. ll. Bei 240° schm. die Säure u. sublimiert dabei zum Teil. Bei Erhitzung mit konz. HCl auf 200° zerfällt sie in Anilin, $CO_2$ u. $NH_3$. Das Bariumsalz der Säure hat die Formel $[C_3H_2(C_6H_5)N_3O_3]_2Ba + 3H_2O$, das Kupfersalz ist rosenrot u. sehr zersetzlich.

Für die Erklärung der Bildung des Phenylammelins aus Dicyandiamid u. Phenylharnstoff wären die Formeln I oder II möglich:

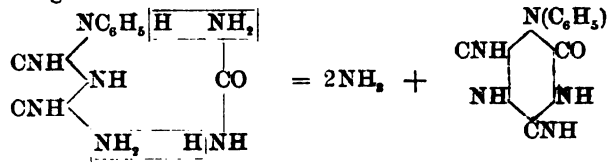
I

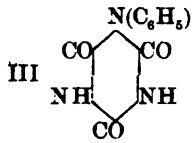


II



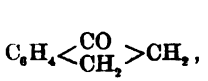
Die Bildung von Phenylammelin aus Phenylguanid und Harnstoff läfst sich aber nur durch die folgende Formel erklären:



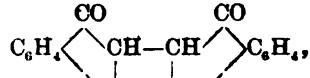


Es mufs also das Phenylammelin eine Imidverb. und die daraus entstehende Säure eine phenylierte Isocyanursäure der Formel III sein. (SWi. math.-natw. Cl. **98**. II. [19/12.* 89]; Sep.-Abdr. v. Vf.) BODLÄNDER.

**C. Liebermann** und **O. Bergami**, *Über Truxen und einige Truxonderivate.* Aus $\alpha$-Truxillsäure entsteht durch konz. $H_2SO_4$, Truxon, $(C_9H_6O)n$, daraus durch Reduktion Truxen (**89**. I. 674). Ein dem Truxen sehr ähnliches Produkt erhielt HAUSMANN (**89**. II. 969) aus $\alpha$-Hydrindon und konz. HCl. Beide KW-stoffe sind identisch, das Truxon ist als polymeres Indon:

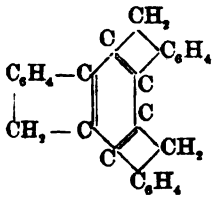


Hydrindon.



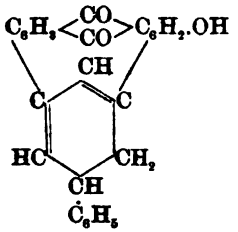
Truxon.

von L. schon a. a. O. angesprochen worden. Da Truxen, wie schon HAUSMANN vermutete, und wie Vff. nachweisen, durch Oxydation in Tribenzoylenbenzol (H. II. 300) übergeht muſs Truxen trimolekular, nämlich:

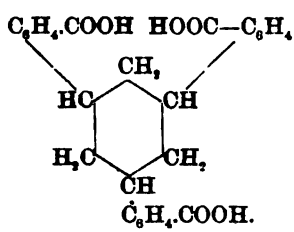


sein. Ob das von der sicher dimolekularen $\alpha$-Truxillsäure abgeleitete Truxon noch dimolekular oder wie Truxen bereits trimolekular ist, bleibt unentschieden, Vff. neigen zu letzterer Ansicht. Oxydation des Truxons, welches dann die Hexahydroverb. des Tribenzoylenbenzols wäre, zu diesem selbst ist allerdings nur beim Schmelzen mit KHO gelungen, für weitere Verss. fehlt augenblicklich Material. Truxon liefert in alk. Lsg. mit Hydroxylamin ein Truxonoximanhydrid, welches durch Acetanhydrid in Acetyltruxonoxim, $(C_6H_6.NO.C_2H_3O)_3$, übergeht, Nadeln aus Eg., F. 261°. Schmelzendes KHO bildet aus Truxon neben etwas Tribenzoylenbenzol einen blauen Farbstoff. Er entsteht bis zu 70% vom Truxon, besonders bei niederer Temperatur. Vff. betrachten ihn als Dihydrodiphenylenoxyanthrachinon (I), welches unter vorübergehender Bildung von Hexahydrotriphenylbenzoësäure (II) entsteht:

I

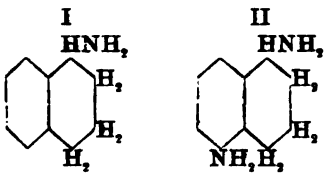


II



*Dihydrodiphenylenoxyanthrachinon*, $C_{26}H_{16}O_3$, graugelbe Nadeln, F. 266°, wl. in A., Bzl., Ä., $H_2SO_4$, l. unverändert mit grüngelber Farbe, verd. Alkali mit violettblauer Farbe, Beizen werden nicht gefärbt. Acetylverb., $C_{26}H_{15}(C_2H_3O)O_3$, Nadeln aus Bzl., F. 180°, zll. in Eg., Bzl., A. (B. **23**. 317—22. 24/2. [13/2.] Berlin. org. Lab. der techn. Hochsch.) WAGNER.

**Eugen Bamberger**, *Spaltung des alicyclischen 1,5-Tetrahydronaphtylendiamins in seine optisch aktiven Komponenten.* ac-$\alpha$-Tetrahydronaphtalin (I) und ac 1,5 Tetrahydronaphtylendiamin (II), enthalten je ein asymmetrisches C-Atom. In einer Lsg. des letzteren Amins in Rechtsweinsäurelösung wurde durch einen Splitter von rechtsweinsaurem Coniin Krystallisation bewirkt. Zunächst krystallisierte das Salz der linksdrehenden Base, aus den Mutterlaugen wurde das Salz der rechtsdrehenden Base gewonnen. Die Chlorhydrate — Prismen, bez. Nadeln — zeigten $[\alpha]_D = -7° 29'50''$, bez. $+ 8° 8'49''$. (B. **23**. 291—92. 24/2. [12/2.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGNER.



**Ernst Schmidt**, *Über Papaveraceenalkaloide.* II. **Friedrich Selle**, *Die Alkaloide der Wurzeln von Stylophoron diphyllum.* Stylophoron diphyllum syn. Meconopsis diphylla seu Chelidonium diphyllum ist eine in Nordamerika einheimische, dem Genus Chelidonium nahe verwandte Papaveracee. E. SCHMIDT isolierte aus der Wurzel ein dem Chelidonin ähnliches Alkaloid, nach ihm LLOYD, EYKMAN, welcher dasselbe als Chelidonin ansprach, erteilte ihm die Formel $C_{19}H_{19}O_5$, während HENSCHKE dem Chelidonin die Zus. $C_{20}H_{19}O_5 + H_2O$ giebt. Vf. bestätigte die letztere Formel durch Unters. des reinen, von E. SCHMIDT dargestellten Chelidonins. Zur Darst. der

Stylophoronbasen extrahierte Vf. die Wurzeln mit schwefelsäurehaltigem W. wiederholt, dampfte die Extrakte auf $^1/_4$ des Volums ein u. versetzte mit A. zur Abscheidung der Schleimkörper. Die sauren alkoh. Extrakte wurden von A. befreit, vom Harz abfiltriert, das Filtrat mit $NH_3$ übersättigt u. diese Operation nochmals wiederholt. Zur Entfernung des Chelerythrins etc. erschöpfte Vf. die Rohalkaloide mit Ä., löste den Rückstand in $H_2SO_4$-haltigem W. u. vermischte mit rauchender HCl; aus den Hydrochloriden stellte er die freie Base durch Fällen mit $NH_3$ her. Nach Umkrystallisieren aus Chlf. haltigem A. erhielt Vf. schliefslich das reine Stylophorin, das sich in seinem physikalischen u. chemischen Verhalten und in der Zus. als völlig identisch mit Chelidonin erwies. Den Identitätsbeweis führte Vf. auch bez. der $AuCl_3$- u. $PtCl_4$-Doppelsalze, des salzsauren u. salpetersauren Salzes weiter u. bestätigte die von HENSCHKE beim Chelidonin gewonnenen Resultate. HENSCHKE hatte das Chelidonin mittels alk. $KMnO_4$ zu $CO_2$, Oxalsäure, Methylamin u. $NH_3$ oxydiert. Vf. suchte mit HCl im geschlossenen Digestionsrohr dasselbe zu erreichen, wie bei der entsprechenden Spaltung des Morphins; jedoch ohne Erfolg. Eine gewisse Analogie mit dem letzteren zeigt das Chelidonin in physiologischer Beziehung, wie die von H. MEYER auf Veranlassung des Vf.'s angestellten Tierversuche beweisen, zufolge deren die Reflexfunktion des Rückenmarkes erhalten bleibt, während völlige Unfähigkeit zu spontaner Bewegung u. eine Art Narkose eintritt. Stylophorin enthält keine Methoxylgruppe nach den Unterss. des Vf.'s, während HENSCHKE unter Vorbehalt eine solche annahm u. das Chelidonin als Methoxylchelerythrin anzusprechen geneigt war. Stylophoron diphyllum enthält aufser Chelidonin noch andere Alkaloide, welche mit den Alkaloiden von Chelidonium majus u. Sanguinaria canadensis in Beziehung stehen. Dieselben werden durch Verdunsten des Ä.-Extraktes der Rohalkaloide gewonnen; es gelang jedoch nicht, irgend einen chemisch genau zu charakterisierenden Körper daraus herzustellen. Die Versuche werden fortgesetzt. (Ar. **228**. 96—109. [2/1.] Marburg. Pharm.-Chem. Inst.) HEFELMANN.

**R. Gaze**, *Über Berberin und Hydroberberin*. Über Berberin sind u. a. folgende ältere Arbeiten (HÜTTENSCHMIDT, Heidelberg 1824; FLEITMANN, A. **59**. 160; BÖDECKER, A. **69**. 40) u. folgende neuere Arbeiten (E. SCHMIDT, **87**. 833. 834. 1390; **88**. 388. 1376; **89**. II. 578; C. SCHILBACH, **88**. 388; SCHREIBER, Marburg 1888; W. H. PERKIN, jun.; **89**. I. 77) erschienen, nach welchen die früheren Forscher sehr wahrscheinlich nie reines Berberin in Händen hatten, während es SCHILBACH und SCHREIBER aus Berberinsulfat mittels Bariumcarbonat, resp. Bariumhydroxyd gelang, ein reines Präparat zu erhalten, welchem die Formeln $C_{20}H_{17}NO_4 + 5H_2O$, bezw. $C_{20}H_{17}NO_4 + 6H_2O$ zugeschrieben wurden. Nach Vf. gewinnt man das *Berberin*, $C_{20}H_{17}NO_4 + 5^1/_2 H_2O$, resp. $6H_2O$ (gelbbraune Nadeln) am besten aus *Acetonberberin*, $C_{20}H_{17}.NO_4.C_3H_6O$, (rotgelbe Tafeln, erhalten durch Erwärmen von 50 g Berberinsulfat, 1000 g W. u. 500 g Aceton und Zusatz von Natronlauge) durch Abspaltung des Acetons mittels A. u. Chlf. (12stünd. Erhitzen). Vollkommen chemisch reine Berberinsalze werden ebenfalls aus Acetonberberin durch Erhitzen mit den betreffenden Säuren bis zur vollständigen Lösung des Acetonberberins unter Acetonentwickelung gewonnen. Das mit 6 Mol. W. krystallisierende Berberin ist als solches beständig, wird aber unbeständig und zieht dann mit grofser Begierde W. u. Kohlensäureanhydrid an, sobald demselben durch Erhitzen an der Luft auf 100° oder beim Erhitzen im Wasserstoffstrom oder beim längeren Liegen über Schwefelsäure vier Moleküle W. entzogen sind.

Überschüssiges Brom wirkt auf wss. Berberinsulfatlsg. unter Bildung von bromwasserstoffsaurem Berberintetrabromid, $C_{20}H_{17}NO_4Br_4.HBr$, (dunkelrote Krystalle (?), bezw. dunkel rotbraunes Pulver), welches schon beim Behandeln mit kaltem A. in bromwasserstoffsaures Berberindibromid, $C_{20}H_{17}NO_4Br_2HBr$, übergeht, das seinerseits beim Erwärmen mit A. die beiden Bromatome abgiebt, so dafs schliefslich brom-

wasserstoffsaures Berberin vorhanden ist. Das Bromoform bildet mit frisch gefälltem Berberin das Bromoformberberin, welches beim Lösen in Aceton, Bzl. etc. in das bromwasserstoffsaure Salz, beim Behandeln mit Chlf. in das Chloroformberberin (F. 178—179°) übergeht. Gelbes Schwefelammonium giebt mit Berberin, resp. Berberinsulfatlsg. wahrscheinlich ein Pentasulfid $(C_{20}H_{17}NO_4)_2H_2S_5$ (rotbraune Nadeln).

Das nach dem Verfahren von Hlasiwetz u. Gilm aus Berberinsulfat (8 g), W. (200 g), Eisessig (20 ccm), konz. Schwefelsäure (15 ccm), Erwärmen und Ausfällen mittels Ammoniak gewonnene *Hydroberberin*, $C_{20}H_{21}NO_4$, (farblose Nadeln aus A., monokline grofse Krystalle aus Chlf. u. A.) giebt u. a.: a. mit Jodmethyl die Verb. $C_{20}H_{21}.NO_4.CH_3J + H_2O$, (F. 228—235°, weifse Krystalle); b. Methylchloridderivat, $C_{20}H_{21}NO_4.CH_3Cl + 3H_2O$, aus dem Jodid mittels Chlorsilber. c. *Methylammoniumbase*, $C_{20}H_{21}.NO_4.CH_3.OH + 3^1/_2\ H_2O$ ?, (F. 162—164°, leicht veränderlich, krystallinisch) aus dem Jodid mittels Silberoxyd, liefert beim Erhitzen im Wasserstoffstrom infolge Eintritts des Alkyls in das Molekül der Base *Methylhydroberberin*, $C_{21}H_{23}NO_4 + 2H_2O$, (F. 224—226°, farblose Nadeln); d. Äthyljodidderivat, $C_{20}H_{21}NO_4.C_2H_5.J + H_2O$, (F. 223—225°); e. Äthylchloridderivat mit $2^1/_2\ H_2O$, (F. 138—140° im Krystallw., resp. 225°); f. *Äthylammoniumbase*, $C_{20}H_{21}NO_4.C_2H_5.OH + 4H_2O$ (?), (F. 158—161°, farblos, krystallin, sehr bitter), aus welcher auf obige Weise das *Äthylhydroberberin*, $C_{22}H_{25}NO_4 + 4^1/_2\ H_2O$, bezw. $2H_2O$, (beim Erhitzen über 100°), (F. 233—235°, farblose, nadelförmige Krystalle) entsteht, das sich nicht wie eine tertiäre Base verhält; g. Perbromid, entstanden durch Einw. von Brom auf Hydroberberin, beide in Chlf.-Lsg., — eine unbeständige Verb., welche nach dem Auswaschen mit Chlf., resp. beim Aufbewahren über Ätzkalk in ein bromwasserstoffsaures Hydroberberintetrabromid, $C_{20}H_{21}NO_4.Br_4.HBr$, (F. über 270°, dunkelbraune Nadeln) übergeht, das seinerseits beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge unter teilweisem Bromverlust ein Monobromhydroberberin, (F. 148—151°, zitronengelbe Krystalle, l. in kochendem A.) liefert. — Schliefslich ist noch zu bemerken, dafs Vf. die Unterschiede des Hydroberberins, der Methylammoniumbase, des Methylhydroberberins, der Äthylammoniumbase und des Äthylhydroberberins gegen Alkaloidreagenzien in einer Tabelle zusammenstellte, woraus sich ergiebt, dafs die beiden Basen und die beiden alkylierten Hydroberberine unter einander ähnliche Rkk. zeigen. (ZHa. **62**. 399—457. 2/2. Marburg.) Wachter.

**Léo Vignon**, *Thermochemische Untersuchungen über die Seide.* Die Seide besitzt gegen viele Stoffe (z. B. Farbstoffe) ein bedeutendes Absorptionsvermögen. Die wissenschaftliche Unters. dieser technisch so wichtigen Eigenschaft ist noch wenig fortgeschritten, u. Vf. suchte daher die Lösung der Frage auf thermochemischem Wege zu unternehmen. Er untersuchte, ob das Absorptionsvermögen der Seide, Rohseide oder der entschälten Seide, gegen verschiedene Substanzen mit bestimmten chemischen Funktionen im Kalorimeter Anlafs zu mefsbaren thermischen Erscheinungen giebt. Die Resultate der Verss. giebt nun die folgende Tabelle. Es sind darin die Stoffe aufgeführt, mit welchen die Seide in Berührung gesetzt wurde. Die Zahlen geben die entwickelte Wärmemenge in Kalorien, u. zwar die beiden ersten Kolumnen für Rohseide, I. für 100 g derselben, II. für das Molekül, welches Vf. $C_{141}H_{222}N_{48}O_{56}$ schreibt, die beiden letzten Kolumnen für entschälte Seide, III. für 100 g, IV. für das Molekül von derselben Zus.:

| | I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|
| Wasser | 0,10 | 3,50 | 0,15 | 5,20 |
| Kali (KOH = 1 l) | 1,35 | 47 | 1,30 | 45,25 |
| Natron (NaOH = 1 l) | 1,55 | 53,95 | 1,30 | 45,25 |
| Ammoniak ($NH_3$ = 1 l) | 0,65 | 22,65 | 0,50 | 17,40 |
| Schwefelsäure ($^1/_2H_2SO_4$ = 1 l) | 0,95 | 33,10 | 0,90 | 31,35 |
| Chlorwasserstoffsäure (HCl = 1 l) | 0,95 | 33,10 | 0,90 | 31,35 |

| | I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|
| Salpetersäure ($HNO_3$ = 1 l) . . . | 0,90 | 31,35 | 0,85 | 29,60 |
| Chlorkalium (KCl = 1 l) . . . . | 0,20 | 6,95 | 0,10 | 3,50. |

(Cr. **110**. 286—89. [10/2.*].) SACHSSE.

**Léon Fredericq**, *Gerinnung von Eiweifs durch Hitze.* Vf. verteidigt die Arbeiten von HALLIBURTON, BÉRARD u. CORIN gegen die denselben von HAYCRAFT u. DUGGAN (**90**. I. 275) gemachten Einwürfe, indem er nachweist, dafs gerade die von den letztgenannten verlangten Vorsichtsmafsregeln von den drei erstgenannten Autoren eingehalten worden sind. (CPh. 1890. 601—2. 15/2.) SACHSSE.

**Stillmark**, *Versuche über Ricin.* Dieser aus Ricinus comm. hergestellte Eiweifskörper (**89**. II. 978) veranlafst die Abscheidung einer roten Masse aus defibriniertem Blute und einen flockigen Nd. im Serum von Hunde-, Rinder- und Hasenblut. Im undefibriniertem Blute werden die roten Blutkörperchen coaguliert und entstand eine Verzögerung der Fibrinausscheidung im Plasma. Eine Beeinflussung des Myosins oder des Hühnereiweifses konnte nicht konstatiert werden. — Die Symptome, welche bei Ricinvergiftungen auftreten, wurden nicht allein bei den Verss. des Vf.'s mit den verschiedensten Ricinuspräparaten beobachtet, sondern er fand sie auch in der Casuistik der Vergiftungen beim Menschen wieder, so dafs das Ricin als der einzige, die Ricinusvergiftung bedingende Faktor anzusehen ist. Das Ricin frischer Samen übertrifft das der alten an Wirksamkeit u. ist die Intensität der Vergiftungserscheinungen keineswegs proportional der Menge des Giftes. Die alte Anschauung, dafs das Ricinusgift lokal reizend wirke, ist eine falsche. Vf. berechnet die per os letal wirkende Dosis für einen Menschen von 60 kg auf 0,18 g Ricin, entsprechend etwa 6 g Semen Ricini oder 3,0 g schalenfreiem Prefskuchen. Weitere Verss. zeigten, dafs in den Samen der verschiedenen Ricinusspezies, von Croton Tiglium und von Jatropha Curcas, giftige Eiweifskörper vorhanden sind, die vielleicht miteinander identisch und gleichfalls zu den Fermenten zu rechnen sind. (Arb. aus d. pharmak. Inst. Dorpat. 1889. III.: Cm. **88**. 88—89. 1./2.) PROSKAUER.

## Physiologische Chemie.

**Serno**, *Über das Auftreten und das Verhalten der Salpetersäure in den Pflanzen.* Die systematische Unters. einer grofsen Anzahl von Pflanzenfamilien hat den Beweis geliefert, dafs in fast allen derselben Salpetersäure nachzuweisen ist. Jedoch zeigen sich Unterschiede hinsichtlich der Verteilung derselben im Körper. Zu den in fast allen Teilen durch reichen Salpetersäuregehalt ausgezeichneten Pflanzen gehören namentlich Malvaceen, Cruciferen, Papaveraceen, Convolvulaceen, Labiaten, Compositen und Urticaceen. Dagegen tritt bei vielen Pflanzen die Eigentümlichkeit hervor, dafs die Salpetersäure in den oberirdischen Organen ganz oder fast ganz fehlt u. auf die Wurzeln, namentlich die neu entstandenen Saugwurzeln beschränkt ist. Aus den angestellten Beobachtungen geht weiter hervor, dafs die Salpetersäure enthaltenden Pflanzen dieselbe mit Hilfe der Wurzel aufnehmen, und zwar meistens der neu gebildeten zarten Faserwurzeln, welche sich von den übrigen durch ihre weifse Farbe unterscheiden. Diese Faserwurzeln bilden sich erst dann, wenn das in den übrigen dazu bestimmten Organen aufgespeicherte Nitrat bald aufgebraucht ist. Es erklärt sich daraus das häufigere Nichtauffinden von Salpetersäure in Wurzelteilen, welche in früheren Jahren gebildet, bereits einen oder mehrere Winter überlebt haben. Auch die Wurzeln der mit Pilzen in Symbiose lebenden Pflanzen enthalten keine Salpetersäure.

Was das Vorkommen der Salpetersäure in den Pflanzen nach Standorten anlangt so fand Vf., dafs die Sandpflanzen sich aus Salpetersäure ernähren können, wenn

solche im Boden vorhanden ist, was freilich nicht immer im genügenden Grade der Fall zu sein scheint. Bei den Wasserpflanzen ist die Aufnahme von Nitrat durch die Wurzeln ebenfalls nachgewiesen, dagegen ist wohl noch nicht ganz klar, auf welche Weise die Sumpfpflanzen mit N versorgt werden.

Wenn auch alle Gewächse, abgesehen von denen, welche mit Mykorhizen versehen sind, durch ihre Wurzeln Nitrat als N-Ernährung erhalten, so ist doch die weitere Verteilung desselben in der Pflanze ungleich. Was die Holzpflanzen anlangt, so ist die von MOLISCH aufgestellte Ansicht, dafs hier Nitrate überhaupt fehlen, unzutreffend. Denn es findet in den Holzpflanzen im ersten Lebensjahre, solange die Verholzung noch nicht vollendet ist, eine Ansammlung von Nitrat in allen Teilen der Pflanze statt, und in den späteren Lebensstadien ist sie wenigstens in den Saugwurzeln vorhanden, oder auch in den jugendlichen unverholzten Frühlingstrieben und später etwa noch in den Blattgelenken. Während des Winters enthalten auch die Saugwurzeln kein Nitrat mehr. Von diesem für die Holzpflanzen charakteristischen Verhalten machen nur eine Ausnahme Sambucus und Vitis vinifera, wo auch während des Sommers bis in den Herbst in den grünen oberirdischen Teilen Salpetersäure reichlich angehäuft bleibt. Bei den perennierenden Kräutern findet man wiederum in den neugebildeten Faserwurzeln allgemein Salpetersäure. Die perennierenden Teile speichern bei vielen dieser Pflanzen während der Winterruhe die Salpetersäure als Reservestoff auf. Beim Austreiben im Frühjahre verschwindet die Salpetersäure wieder. Die Salpetersäure wird als Reservestoff in den Wurzeln oder dazu bestimmten Organen aufgespeichert und mit Beginn der Vegetation verarbeitet.

Die Salpetersäure wird den einzelnen Organen der Pflanze successive von unten nach oben mit je nach der Pflanzenart ungleicher Geschwindigkeit zugeführt. Die Erscheinung, dafs in dem Blattstielgelenk längere Zeit Salpetersäure nachgewiesen worden ist, ohne dafs in dem tiefer gelegenen Stengel Nitrat aufzufinden war, ist nur dadurch zu erklären, dafs im Blattstielgelenk, wahrscheinlich zu Zwecken der Turgorentwickelung Salpetersäure aufgespeichert wird, während in den übrigen Organen entweder eine schnellere Verarbeitung des Nitrats oder ein so schneller Transport desselben stattfindet, dafs es nicht nachweisbar wird. Erst wenn genügender Vorrat an organischen N-Verbb. vorhanden ist, füllt sich das Gewebe mit Nitrat im Überschusse, das im Zellsafte gel. bleibt.

In Pflanzen, welche aus ihren Cotyledonen Reservestoffe zum Aufbau ihrer Organe enthalten, setzen sich die Proteïnstoffe teilweise in Amidoverbb. namentlich Asparagin um. Kulturen, denen sehr zeitig die Cotyledonen genommen sind, entwickeln sich unter gewissen Bedingungen in destilliertem W., resp. in nitratfreier Nährstofflsg. langsam und dürftig. In ihrem weiteren Entwickelungsstadium ist Asparagin nicht mehr aufzufinden. Dasselbe findet sich aber wieder, sobald die Kulturen unter denselben Bedingungen nitrathaltige Nährstofflsg. erhalten. Hierin liegt der Beweis, dafs die Salpetersäure in Amidoverbb. namentlich in Asparagin unter Hinzutritt C-haltiger Stoffe verarbeitet wird. (LJa. 18. 877—905. Berlin, pflanzenphysiol. Inst. d. landw. Hochschule.) SACHSSE.

**Louis Mangin**, *Die Intercellularsubstanz.* Dieselbe besteht nach dem Vf. aus unl. pectinsauren Salzen. (Cr. 110. 295—97. [10/2.*].) SACHSSE.

**V. Fayod**, *Wahre Struktur des lebendigen Protoplasmas und der Zellmembran.* Mittels Injektionsmethoden hat Vf. gefunden, dafs ein jedes Protoplasma aus feinen, meist dicht spiralig eingerollten Hohlfäden einer hyalinen, hochquellbaren Substanz zusammengesetzt ist. Diese Hohlfäden, die Vf. Spirofibrillen nennt, stehen selten einzeln, sondern sind meist gemeinschaftlich derart zu mehreren gedreht, dafs sie Wandungen von wiederum spiralig gedrehten Hohlschnüren bilden. Die Lumina dieser Hohlschnüre, die Vf. Spirosparten nennt, sowie auch diejenigen der Spirofibrillen sind mit dem sog. Körnerplasma gefüllt. Die Spirofibrillen u. Spirosparten

sind durchaus nicht an eine Zelle gebunden, die genannten Protoplasmaelemente treten vielmehr von einer Zelle in die andere, häufig, aber nicht immer, durch sichtbare Tüpfel der Zellmembran. Die Zelle verliert also ganz und gar ihren Wert als morphologische und physiologische Einheit, denn die Spirofibrille allein verdient nunmehr dieses Prädikat. Auch die Zellmembran besteht wie das Protoplasma aus Spirosparten und Spirofibrillen. Die Beobachtungen an tierischem Protoplasma haben zu gleichen Resultaten bezüglich seiner Struktur geführt. (NRd. **5**. 81—84. 15/2.) SACHSSE.

**O. Bütschli**, *Über die Struktur des Protoplasmas*. Neuere Erfahrungen drängen zu dem Schlusse, daſs das Plasma aus einem von dichterer Substanz gebildeten Gerüst- oder Netzwerk und aus einer dieses erfüllenden, lichteren, weniger dichten Substanz besteht. Vf. hat nun schon früher die Ansicht vertreten, daſs es sich nicht um ein eigentliches Netzgerüst handle, sondern um eine feine vacuol-schaumige Struktur, welche natürlich dem optischen Durchschnitt stets wie ein Netzwerk erscheinen muſs. Neuerdings hat Vf. zu zeigen versucht, wie auf Grund dieser Voraussetzung die Annahme eines Wachstumes durch Intussusception wohl umgangen werden kann. Um diese Voraussetzung zu stützen, hat er es nun unternommen, solche feine Schäume, welchen an und für sich gewisse für das Plasma charakteristische Eigenschaften zukommen, künstlich herzustellen. Die Eigenschaften solcher Schäume, z. B. durch heftiges Schütteln dicker Schmierseifenlösung mit Benzol oder Xylol erhalten, werden beschrieben. (Verhandl. d. naturw.-med. Ver. zu Heidelberg. **4**. 423. 441; CPh. 1890. 575—76. 1/2.) SACHSSE.

**Raphael Blanchard**, *Über den Farbstoff von Diaptomus*. Die Copepoden der Gattung Diaptomus sind in den Seen der Hochebenen der französischen Alpen durch zwei Spezies D. bacillifer und D. denticornis vertreten. Je nach dem Mittel, in welchem sie leben, erscheinen die Tiere, bald rot, bald farblos, bald blau, ohne daſs man die Ursache dieser Änderung kannte. Das zahlreiche Auftreten des roten D. bacillifer in gewissen Seen der Umgegend von Briançon gab dem Vf. Veranlassung, den Farbstoff genauer zu untersuchen. Er hält denselben nach allen seinen Eigenschaften für identisch mit dem *Carotin* von ARNAUD, bekanntlich einen KW-stoff, und hebt hervor, daſs dies das erste Beispiel für das Vorkommen eines im Pflanzenreiche weit verbreiteten KW-stoffes auch im Tierreiche sei. (Cr. **110**. 292—94. [10/2.*].) SACHSSE.

**E. Bechi**, *Vorkommen von Borsäure in den Pflanzen*. Mit Bezug auf neuere Angaben in dieser Beziehung hebt Vf. hervor, daſs er das Vorkommen von Borsäure in der Asche von Epheu aus einer Waldung in Toscana bereits 1879 nachgewiesen habe. (BPar. [3.] **3**. 122. 5/2.) SACHSSE.

**H. W. Wiley**, *Analyse des Samens von Calycanthus glaucus*. Die enthülsten Samen der amerikanischen Pflanze enthielten:

| | | Auszug mit | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| W. | PAe. | Ae. | abs. A. | 80%ig. Ä. | Rohfaser | Asche | Eiweiſskörper | in W. l. Stoffe |
| 5,36 | 47,08 | 1,29 | 9,69 | 2,48 | 1,36 | 1,08 | 23,62 | 8,05 |

Stärke ist nur in Spuren in den Samen enthalten, Zucker in ziemlich groſser Menge. Das Öl hat D. 0,9058, ist fast ganz frei von flüchtigen Fettsäuren, hat die Jodzahl 128,66, den Berechnungsindex 1,47351 und F. der Fettsäuren 12,5°. Die Früchte sind giftig und der giftige Stoff ist ein *Alkaloid* (vgl. ECCLES **88**. 1281) von welchem nur sehr wenig — 0,027% — in dem Öl enthalten ist. Es wurde aus den mit PAe. vom Öl befreiten Samen durch Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln gewonnen; die beste Ausbeute — 4,25% — wurde erhalten, als die Samen mit verd. $H_2SO_4$ digeriert wurden und die ammoniakalisch gemachte M. mit Ä. extrahiert wurde. Das Alkaloid enthält 42,13% C, 7,75% H, 16,22% N und 33,77% O. Es krystallisiert

aus Ä. in fedrigen Krystallen oder in dreieckigen Tafeln, ist fast unl. in A. und in W. giebt mit $H_2SO_4$ und Zucker die Furfurolreaktion, mit $H_2SO_4$ und Kaliumdichromat eine blutrote Färbung. Aus den Hülsen wurden 0,83% eines noch nicht krystallisiert erhaltenen Alkaloids gewonnen. (AmCh. **11.** 557—67.) BODLÄNDER.

**Gaston Bonnier**, *Chlorophyllhaltige Pflanzen, welche im Lichte keinen Sauerstoff entwickeln.* Solche Pflanzen sind: Euphrasia, Bartsia, Rhinanthus, sämtlich Schmarotzer. Bei anderen schmarotzenden Chlorophyllpflanzen wird O ausgeschieden. Auch bei den erstgenannten Pflanzen kann man durch Leuchten einer Phosphorstange in einer N-Atmosphäre Spuren einer O-Ausscheidung beweisen. (CPh. 1890. 605. 15/2.) SACHSSE.

**Ph. Strauch**, *Gerinnungstheorie des Blutes.* Gegen die von FREUND (**89.** I. 545) aufgestellte Theorie der Gerinnung des Blutes, welche darin gipfelt, daſs die Ausscheidung von phosphorsaurem Kalk den Anstoſs zur Ausscheidung des Fibrins gebe, wendet Vf. zunächst ein, daſs FREUND Fll. benutzt habe, welche auch spontan, wenn auch langsam gerinnen. Wendet man Fll. an, welche diese Eigenschaft nicht haben, so gelingt es niemals, durch Zusätze von Chlorcalcium und Natriumphosphat eine Gerinnung hervorzurufen. Dagegen gelingt dies durch Zusatz von einigen Volumprozenten frischen Blutserums oder Fermentlösung. Die von FREUND nach Zusatz der genannten Salze beobachtete Gerinnung beruht nach dem Vf. auf einer beschleunigenden Wirkung von Salzen, wie an verschiedenen Salzen gezeigt wird. Vf. fand ferner, bei Nachprüfung einer weiteren Angabe FREUND's, daſs Blut in einem mit Vaseline ausgestrichenen Gefäſse unter Öl aufgefangen, allerdings länger flüssig bleibt als die Kontrollprobe, doch aber schlieſslich gerinnt. Als Ursache der Verzögerung sieht Vf. einerseits den Abschluſs des Blutes von der Luft an, welcher das partielle Entweichen der $CO_2$ verhindert, andererseits aber auch eine direkte Einw. des Öles auf den Gerinnungsvorgang. (Cm. 1890. 117—18. 15/2.) SACHSSE.

**F. Kraus**, *Alkalescenz des Blutes.* Vf. weist darauf hin, daſs wir keine Methode besitzen, welche im Stande wäre, ganz allgemein einen bündigen Ausdruck für die Gesamtheit der chemischen Eigenschaften und die Reaktionsfähigkeit eines solchen Gemenges, wie es das Blut ist, zu liefern. Alkalescenz und Aciditätsbestimmungen des Blutes, welche unter wechselnden physiologischen Bedingungen ausgeführt werden, haben nur Wert, wenn man im Auge behält, daſs die Säure- und Basenbestimmung nur innerhalb bestimmter Grenzen, welche sich aus der Methode der Bestimmung ergeben, zu Schlüssen berechtigt. Die bisher zu verwendenden Methoden sind die Bestimmung der Alkalescenz durch Wägung der Kohlensäure, wofür Vf. ein neues Verfahren beschreibt, und die Bestimmung der Acidität. Hierbei wurden sämtliche Eiweiſskörper mit einer alkoh. Lsg. von Kaliumacetat gefällt, im Filtrate die sauren Salze durch Zusatz einer bekannten Menge Alkali, und zwar einer Barytlösung, in die neutralen Salze übergeführt und die hierzu verbrauchte Menge durch Zurücktitrieren ermittelt. Die Bestimmung der Alkalescenz wurde durch Titrieren unter Anwendung vor Lackmoid als Indikator ausgeführt: A. Nachdem sämtliche Eiweiſskörper und das Hämoglobin durch vollkommen neutrales Ammoniumsulfat ausgefällt waren, B. im Salzplasma, welches man dadurch erhielt, daſs man Blut auf das 10fache mit 1%iger Kochsalzlösung verdünnte und absetzen lieſs.

Nach diesen Methoden wurden zunächst für gesunde Kaninchen im Blute die annähernd gleichen $CO_2$-Werte gefunden, wie sie WALTER mitgeteilt hat. Die Alkalescenz (A) zeigte ebenso wie die Acidität erhebliche Schwankungen, erstere war stets gröſser als letztere. Um die niedrigsten Werte für die Blutalkalescenz zu gewinnen, wurde das Blut in der Apnoë bestimmt. In Übereinstimmung mit anderweiten Beobachtungen zeigte sich eine bedeutende Herabsetzung des $CO_2$-Gehaltes, daneben sehr hohe Aciditäts- und auffallend tiefe Alkalescenzwerte bis zur Umkehr des ge-

wöhnlichen Verhältnisses. Blut, welches durch intravenöse Injektion von Blutegelextrakt ungerinnbar gemacht wird, zeigt nach der Entnahme aus der Ader keine Änderung der Rk. Säurezufuhr bewirkte bei Kaninchen Abnahme der $CO_2$, Steigerung der Acidität, Herabminderung der Alkalescenz. Blutgifte bewirken eine Abnahme der Alkalescenz. Es fragte sich aber, ob die Ursache der toxischen Blutsäuerung die Folge eines direkt oder indirekt zerstörend auf das Gewebsprotoplasma wirkenden Einflusses sei, oder mit der Blutzerstörung, welche eine grofse Anzahl der betr. Gifte bewirken, im Zusammenhang steht. Von den Bestandteilen des Blutes können eine Säurewirkung ausüben die Eiweifsstoffe, das Hämoglobin u. das Lecithin. Letzteres liefert bei der Digestion in einer Lsg., deren Alkalescenz der des Blutes entspricht, saure Prodd. Bei der Auflösung der roten Blutkörperchen wird das Lecithin im Plasma unter Bildung saurer Produkte gespalten, und hiermit verliert die Säuerung des Blutes infolge von Auflösung der Blutkörperchen zum gröfsten Teile ihr Rätselhaftes. (CPh. 1890. 616—18. 15/2.) SACHSSE.

**G. Hüfner**, *Das Gesetz der Dissociation des Oxyhämoglobins und einige sich daran knüpfende Fragen aus der Biologie.* Wenn man eine Lsg. frisch dargestellter Blutkrystalle mit einem sehr O-armen Gasgemische oder gar mit reinem N-schüttelt, so tritt jedesmal eine gröfsere oder geringere O-Menge aus der Lsg. in das Gasgemisch über. Diese Menge zeigt sich von der Konzentration, dem Volum und der Temperatur der Lsg., sowie von dem Drucke des Gases abhängig und ist eine derartig begrenzte und bestimmte, dafs sie auch bei noch reichlichen Mengen unzers. Oxyhämoglobins durch noch so langes Schütteln nicht weiter vermehrt werden kann. Vf. hat die Beziehung zwischen Gröfse der Dissociation und dem Partiärdrucke des O durch eine Anzahl von Verss. teils mit schwach alkal. Lsgg. frisch dargestellter Ochsenblutkrystalle, teils mit ebensolchen Lsgg. frischer Ochsenblutkörperchen festgestellt, und zieht daraus eine Anzahl physiologischer Folgerungen. (DBR. 1890. 1—26. [Aug. 1889.] Tübingen.) SACHSSE.

**G. Hüfner**, *Fortsetzung.* Nach den Resultaten der vorstehenden Arbeit sind in einer Lsg. von Blutfarbstoff oder im Blut selbst Oxyhämoglobin, Hämoglobin u. freier O gleichzeitig nebeneinander vorhanden. Vf. erörtert, welche Vorstellung wir uns von diesem eigentümlichen Zustande machen müssen. (DBR. 1890. 28—30. [Aug. 1889.] Tübingen.) SACHSSE.

**Kaufmann (d'Alfort)**, *Diastatisches Ferment der Leber.* Wenn die Leber wirklich ein diastatisches Ferment bereitet, und dieses nicht vollständig durch die Umbildung des Glykogens in Glykose verbraucht wird, so wird man wahrscheinlich einen Teil dieses Enzyms in der Galle wiederfinden. In der That übt die sterile Galle des Schweines, Schafes und Ochsen auf sterilisierten Stärkekleister eine stark saccharifizierende Wirkung aus, während Katzengalle sehr wenig und Hundegalle gar kein diastatisches Ferment enthält. Vf. nimmt an, dafs beim Hunde Bildung und Verbrauch des Fermentes gleichen Schritt halten, so dafs der vorhandene Fermentvorrat immer zu gering ist, als dafs etwas in die Galle übergehen könne. (CPh. 1890. 621. 15/2.) SACHSSE.

**E. Heufs**, *Über das Vorkommen der Milchsäure im menschlichen Harn.* COLASANTI und MOSCATELLI haben im Harn von Soldaten nach anstrengenden Märschen Fleischmilchsäure nachweisen können. Unter NENCKI's Leitung prüfte Vf., ob nicht auch der normale Harn schon Spuren Fleischmilchsäure enthalte, und verarbeitete 41—56 l Urin von ruhenden Menschen. Es wurden zuerst dem milchsauren Zink ähnliche Krystallbildungen beobachtet, später liefsen sich diese jedoch als hippursaures Zink identifizieren. Danach scheint es sicher zu sein, dafs der Harn ruhender Menschen frei von Milchsäure ist; auch der Harn einer Osteomalacischen lieferte keine Milchsäure. (APth. **26**. 147; Cm. **28**. 90. 1/2.) PROSKAUER.

**Henri Lajoux**, *Die Milch. — Milch von gesunden, kastrierten und kranken Kühen*

(Forts. von **90**. I. 360). *Milch von kastrierten Kühen.* Unter Kastration ist die gefahrlose Abnahme der Eierstöcke bei den Kühen zu verstehen, welche, beiläufig, in 15—20 Minuten vollzogen wird, ohne daſs die Tiere sonderlichen Schmerz empfinden. Die Kastration begünstigt die Mästung und verlängert die Laktationsperiode, u. zwar häufig unter Verbesserung der Milch. Kastrierte Kühe behalten die Milch oft durch mehrere Jahre hindurch, meistens 18 Monate lang; das Maximum der Laktationsdauer nach der Kastration war nach GOUIN 6 Jahre. Über den Einfluſs der Kastration auf den Gehalt der Milch an Butter und Laktose sind die Beobachter bisher verschiedener Ansicht gewesen. Vf. sucht die Kontroversen aufzuklären, indem er die bei fünf Kühen, verschiedener Abstammung, verschiedenen Alters u. verschiedenen Gesundheitszustandes gemachten Erfahrungen wiedergiebt. Er gelangt zu folgenden Schluſsfolgerungen allgemeiner Art: Bei der Beurteilung des Einflusses der Kastration ist der Gesundheitszustand der Kuh vor der Operation zu berücksichtigen: 1. War die Kuh gesund, so wird ihre Milch durch die Kastration nicht merklich geändert: eine fettreiche Milch bleibt fettreich, eine fettarme bleibt fettarm. 2. War die Kuh rindrig — u. das ist die einzige Ursache der schlechten Beschaffenheit ihrer Milch —, so tritt der Erfolg der Kastration sofort in Erscheinung: der Fettgehalt steigt sofort. 3. Die Milch der kastrierten Kühe enthält ungefähr die gleiche Menge Caseïn wie die normale. 4. Die Milch der rindrigen Kühe enthält stets mehr Caseïn als die normale. 5. Trotzdem vermindert die Kastration nicht beständig den Laktosegehalt, welcher bald wenig geändert, bald wenig vermindert, bald wenig vermehrt erscheint. 6. Die Kastration ändert nicht merklich die tägliche Milchproduktion, welche die Kuh in den Wochen vor der Operation besaſs; aber die Produktion ist eine mehr geregelte u. in der Folge eine jährlich erhöhte (wie schon BOULEY beobachtet hatte). 7. Die Milch kastrierter Kühe besitzt einen angenehmeren Geschmack als die der gewöhnlichen Kühe; so daſs, wie CHARLIER mitgeteilt hat, Kinder, welche an die Milch ersterer Kühe gewöhnt waren, gewöhnliche Milch nicht annahmen. — Die Unterss. werden fortgesetzt. (RFa. **3**. 120—24. Reims. Labor. municip.) HEFELMANN.

**Percy F. Frankland** und **Fred. J. Hambly**, *Über die Zusammensetzung der Milch des Grindwals (Globiocephalus melas).* Die Milch war der Brustdrüse eines getöteten Tieres entnommen. Es enthielten zwei Proben:

| | Gesamttrückstand | Wasser | festes Nichtfett | Fett | Asche |
|---|---|---|---|---|---|
| I. | 52,13 | 47,87 | 7,72 | 44,41 | 0,44 |
| II. | 50,53 | 49,47 | 7,42 | 43,11 | 0,47. |

Das Fett war fast gänzlich verseifbar; die Asche enthielt viel Phosphorsäure. (ChN. **61**. 61; Dundee.) BODLÄNDER.

**R. Schneider**, *Verbreitung und Bedeutung des Eisens im animalischen Organismus.* Die meisten aller wirklich stabilen und nachhaltigen Eisenablagerungen im inneren Körper kommen jenen Geweben zu, welche man unter dem Namen der Bindesubstanzen zusammenzufassen pflegt. Die lebhafte Beteiligung des Eisens an der Konstitution des Bindegewebes kann nicht Wunder nehmen, wenn man erwägt, in wie naher physiologischer und entwickelungsgeschichtlicher Beziehung das Lymphsystem zu den Bindesubstanzen steht. Dazu kommt noch die ganz allgemein verbreitete Ablagerung des Eisens in die mehr äuſserlichen Kutikular- u. Hautgebilde, besonders da, wo es auf Schutz oder Deckung innerer Organe ankommt. (DBR. 1890. 173—76.) SACHSSE.

**B. Schöndorff**, *Über den Einfluſs des Wassertrinkens auf die Ausscheidung der Harnsäure.* Nach Unterss. von GENTH, die er an sich selbst anstellte, hat der Genuſs von gewöhnlichem Trinkwasser eine Verminderung der Harnsäure zur Folge, die bis zum Verschwinden derselben, je nach der Quantität des getrunkenen W. gehen kann. Die Verss. des Vf.'s, welche derselbe auf Veranlassung von PFLÜGER angestellt hat, ergeben keinen Einfluſs des Wassertrinkens auf die Ausscheidung der

Harnsäure. Dagegen scheinen die Verss. die Angaben verschiedener anderer Forscher zu bestätigen, daſs durch reichlichen Wassergenuſs die N-Ausscheidung vermehrt wird. (PAr. **46**. 529—51. 8/1. Bonn. Physiol. Inst.) SACHSSE.

**Fritz Schenck**, *Über das Verhalten des Traubenzuckers zu den Eiweiſskörpern des Blutes.* Als Vf. zum Zwecke einer Unters. über die Resorption des Traubenzuckers sich mit der Bestimmung des Zuckers im Blute vertraut zu machen hatte, machte er die Beobachtung, daſs Traubenzucker, der zu defibriniertem Blute zugesetzt war, nach der Koagulation des mit Essigsäure schwach angesäuerten Blutes im Filtrate nur zum Teil wieder aufzufinden war. Es entstand somit der Verdacht, daſs die Eiweiſskörper des Serums den Verlust bewirkten, Vf. isolierte dieselben zur weiteren Prüfung nach verschiedenen Methoden u. fand seine Vermutung bestätigt. Von dem Traubenzucker, welchen man zu Blut, Serum oder Lsgg. der Eiweiſskörper des Blutes setzt, ist nach der Koagulation im Filtrate nur ein Teil aufzufinden. Hat man das Koagulum mit W. oder A. so lange ausgewaschen, bis ein wss. oder alkoh. Extrakt keine Spur einer reduzierenden Substanz mehr enthält, u. kocht man dann das Koagulum mit verd. HCl, so kann man in der Fl. wieder reduzierende Substanz nachweisen, deren Menge im günstigen Falle als derjenigen des verlorenen Zuckers entsprechend bestimmt werden kann. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, daſs sich der Traubenzucker mit dem Eiweiſs des Blutes verbindet. (PAr. **46**. 607—15. 8/1. Bonn. Physiol. Inst.) SACHSSE.

**P. Argutinsky**, *Muskelarbeit und Stickstoffumsatz.* Aus den mitgeteilten Beobachtungen ergiebt sich, daſs eine mehrstündliche Bergbesteigung eine bedeutende Steigerung der N-Ausscheidung im Harne zur Folge hat, die mindestens drei Tage andauert. Die Verteilung der Mehrausscheidung von N auf diese drei Tage fällt verschieden aus: entweder ist der Zuwachs an N am Tage der Bergbesteigung nur gering, dagegen ganz bedeutend am folgenden und dem nächstfolgenden Tage, oder es wird die vermehrte N-Ausscheidung hauptsächlich an den ersten zwei Tagen beobachtet, d. h. an dem Bergbesteigungstage u. an dem folgenden Tage, während sie am dritten Tage viel geringer wird. Die nach der Bergbesteigung auftretende vermehrte N-Ausscheidung wird auch dann durchaus nicht ganz unterdrückt, wenn man am Bergbesteigungstage solch eine Quantität Zucker mehr (im Vergleich zu den anderen Tagen der Versuchsreihe) einnimmt, daſs diese Mehreinnahme doppelt so viel beträgt, als zur Leistung der Arbeit theoretisch notwendig ist. Berechnet man aus der Mehrproduktion des N die Quantität Eiweiſs, die im Körper infolge von Bergbesteigung mehr zers. worden ist, so findet man, daſs durch die Verbrennung derselben zu Harnstoff gegen 75—100 % der Bergbesteigungsarbeit geleistet werden kann. Auch bei einer Mehreinnahme von viel Zucker am Bergbesteigungstage entspricht die vermehrte N-Ausscheidung immer noch 25—30 % der geleisteten Arbeit. Die Unters. hat somit den Beweis geliefert, daſs die Theorie PFLÜGER's, wonach das Eiweiſs die wesentliche Quelle der Muskelkraft sei, der Wahrheit am nächsten kommt. (PAr. **46**. 552—80. 8/1. Bonn. Physiol. Inst.) SACHSSE.

**P. Argutinsky**, *Über die Kjeldahl-Wilfarth'sche Methode der Stickstoffbestimmung unter Berücksichtigung ihrer Anwendung zu Stoffwechselversuchen.* Unter den Modifikationen der KJELDAHL'schen Methode hat keine eine so groſse Bedeutung, wie die von WILFARTH (**85**. 17. 113), wobei die Oxydation durch Schwefelsäure durch Zusatz von Quecksilberoxyd beschleunigt wird. Vf. beschreibt das Verfahren, welches sich ihm selbst als praktisch bewährt hat, und welches, wie er bemerkt, nur auf einer Kombination von verschiedenen, längst bekannten Manipulationen beruht. Zur Oxydation nimmt Vf. entweder die reine englische Schwefelsäure oder ein Gemisch derselben mit $P_2O_5$ (auf 1 l $H_2SO_4$ 200 g $P_2O_5$) und immer metallisches Quecksilber (0,1 ccm). Die Oxydation wird in den üblichen, runden, langhalsigen Kölbchen (Inhalt 200 ccm, Halslänge 15 cm) vorgenommen. Erst wird eine schwache Flamme ange-

zündet, nach der Auflösung des Hg dieselbe verstärkt und bald darauf zur vollen Flamme übergegangen. Ein Teil des Hg-Sulfates bleibt in der Lsg., der andere Teil aber bildet einen krystallinischen Nd., der ganz besonders bei Gegenwart von $P_2O_5$ ein absolut ruhiges Kochen bedingt. Nach Erreichung einer vollständigen Entfärbung liefs Vf. gewöhnlich noch $^1/_4$ Stunde kochen u. bekam dabei ganz dieselben Resultate, als wenn er noch mehrere Stunden nach der Entfärbung weiter kochte. Intensives u. lebhaftes Kochen des Säuregemisches bis zum Ende ist notwendig. Nach dem vollständigen Erkalten wird mit W. verdünnt u. der wasserklare Inhalt des Kölbchens in den Destillationskolben übergeführt. Derselbe steht in Verb. mit einem aus böhmischem Glase gefertigten, schlangenförmigem Kühlrohre, welches in eine Peligot'sche Röhre endigt. Das möglichst ruhige Kochen der ziemlich konz. alkal. Fl. erreicht man durch Vermeidung eines grofsen Überschusses des freien Alkalis u. durch Zusatz einer geringen Menge Talk. Letztere ist durch Ausprobieren zu bestimmen; zu viel Talk ist unerwünscht wegen des dabei auftretenden Schäumens. Da das Ammoniak sich mit dem Quecksilber in der alkal. Fl. zu Mercuramidverb. vereinigt findet, so setzt man nach Wilfarth, unmittelbar vor dem Beginne der Destillation Schwefelkaliumlsg. zu. Vf. nimmt stets 12 ccm einer recht konz. Lsg. von Schwefelkalium. Die Destillation dauert bei gutér Flamme nur ca. $^3/_4$ Stunden. Bei dem Titrieren wird Kochenille als Indikator benutzt, welche auch bei Gegenwart von $H_2S$ genaue Resultate liefert. Zur Bereitung der Kochenilletinktur läfst man 3 g Kochenille mit 250 ccm schwachen Spiritus stehen (1 Tl. A. auf 3—4 Tle. W.) u. gieſst nach einigen Tagen die klare Fl. ab. Zum Titrieren nimmt man 20 Tropfen. Als Endreaktion ist das Verschwinden der gelben Farbe u. das Auftreten der Rosafärbung ohne jede Spur von gelber Nüance anzusehen. Die Ausführung der Titrierung darf wegen des im Destillate enthaltenen $H_2S$ kaum viel später als 1 Tag nach der Destillation geschehen. (PAr. **46**. 581—93. 8/1. Bonn. Physiol. Inst.) Sachsse.

**P. Argutinsky**, *Versuche über die Stickstoffausscheidung durch den Schweifs bei gesteigerter Schweifsabsonderung.* Vf. gewann zunächst seinen Schweifs, indem er, entblöfst in einem Dampfbade auf einem Holzstuhle sitzend, denselben in eine untergestellte Zinkwanne abtropfen liefs. Es wurden auf diese Weise bei einem Vers. (A) 225 ccm, bei einem zweiten (B) 330 ccm eines trüben Schweifses gesammelt, der im ersten Falle neutral oder schwach sauer, im zweiten schwach alkal. reagierte. In demselben wurde der Gesamt-N, der Harnstoff u. das präformierte $NH_3$ bestimmt. Die Resultate zeigt die Zusammenstellung der Mittelzahlen aus beiden Verss.:

| | | Prozent | Total |
|---|---|---|---|
| I. Der Gesamtstickstoff . . . . . | A | 0,1100 | 0,2475 |
| „ „ . . . . . | B | 0,0774 | 0,2555 |
| II. Der Stickstoff des Harnstoffes . . . | A | 0,0753 | 0,1694 |
| „ „ „ „ . . . | B | 0,0580 | 0,1914 |
| III. Der aus II berechnete Harnstoff . . | A | 0,161 | 0,363 |
| „ „ „ „ . . | B | 0,124 | 0,410 |
| IV. Das präformierte Ammoniak . . . | A | 0,0042 | 0,0095 |
| „ „ „ . . . | B | 0,0055 | 0,0181 |

Vom Gesamt-N waren bei dem Vers. A 68,5%, bei B 74,9% im Harnstoffe, die Reste im Nichtharnstoffe.

Die vorstehenden Zahlen wurden unter abnormen Körperzuständen gewonnen. Um die Schweifsabsonderung am bekleideten Menschen untersuchen zu können, prüfte Vf., wieviel N von einem Flanell bei längerem Liegen in verd. Oxalsäurelsg. abgegeben wird.

Es ergab sich, dafs diese Mengen sehr gering waren (nur wenige mg) und eine Störung der Versuchsresultate nicht bedingen konnten. Vf. liefs sich nun aus diesem Flanell einen vollständigen Anzug nebst Hut machen und prüfte zunächst, wieviel

N der ganze Anzug beim Liegen in der Oxalsäurelsg. abgab. Es wurden 13 mg gefunden. Dann wurden anstrengende Spaziergänge in dieser Kleidung unternommen. Bei dem einen derselben wurden nachher 759,5 mg N in der Kleidung gefunden. Da nun an diesem Tage der Gesamt-N des Harnes 15,85 g war, so machte der Schweifsstickstoff 4,7% des durch die Nieren ausgeschiedenen aus. Ähnlich waren die Resultate bei folgenden Märschen. Es ergiebt sich aus den mitgeteilten Verss., dafs unter gewissen Verhältnissen (Muskelarbeit) die N-Ausscheidung durch den Schweifs eine nicht zu vernachlässigende Gröfse erreichen kann, u. dafs dieselbe bei genauen Stoffwechselverss. mit berücksichtigt werden mufs. (PAr. **46**. 594—600. S/1. Bonn. Physiol. Inst.) SACHSSE.

**Leopold Bleibtreu**, *Über den Einfluſs der Muskelarbeit auf die Harnstoffausscheidung.* Zu der Unters. wurden die Harne benutzt, welche ARGUTINSKY während seiner an sich selbst ausgeführten Unters. über die Schweifsabsonderung (s. o.) bei seinen anstrengenden Märschen und in der Zwischenzeit gelassen hatte. Die Harnstoffproduktion hatte an den beiden Marschtagen, sowie an den nächst folgenden Tagen eine deutliche Steigerung erfahren, die ungefähr der des Gesamt-N parallel lief. Nur ergab sich für den ersten Marschtag, dafs 20% des Gesamt-N, welcher durch den Harn ausgeschieden war, nicht im Harnstoff, sondern in anderen N-haltigen Körpern enthalten waren, während an den übrigen Versuchstagen die Werte des nicht im Harnstoff enthaltenen N zwischen 13,1 u. 16,4% schwankten. An dem zweiten Marschtage liefs sich eine solche Vermehrung des N, welcher nicht aus Harnstoff stammte, nicht nachweisen, so dafs die abnorme Steigerung desselben bis zu 20% des Gesamt-N, wie sie am ersten Marschtage beobachtet wurde, vor der Hand nicht als ein Einfluſs der Arbeit betrachtet werden darf. (PAr. **46**. 601—7. 8/1. Bonn. Physiol. Inst.) SACHSSE.

**J. Flemmer**, *Peptische Wirkung des Magensaftes beim Neugeborenen und Fötus.* Die verdauende Wirkung des Magensaftes ist bei neugeborenen Herbivoren intensiver als bei Carnivoren. Die Pepsinausscheidung bei Herbivoren tritt schon zu einer früheren Zeit des Fötallebens auf. Bei der Caseïnverdauung zeigt sich für alle untersuchten Spezies ein ziemlich gleiches Verhältnis in bezug auf die Verdauungsgeschwindigkeit durch den Magensaft erwachsener Tiere. (CPh. 1890. 623. 15/2.) S.

**Leon Nencki**, *Das Methylmercaptan als Bestandteil der menschlichen Darmgase.* Bei der Destillation frisch gelassener mit W. unter Zusatz von Oxalsäure (auf je 0,5 kg 15 g Oxalsäure) zu einem dünnen Brei angerührter Exkremente (3 kg) entwickelte sich zunächst neben den Wasserdämpfen hauptsächlich Kohlensäure, dann entweichen Gase, welche in der vorgelegten Cyanquecksilberlsg. anfangs einen gelblichen, dann einen schwarzen Nd. erzeugten. Letzterer durch Salzsäure und Wasser zersetzt, lieferte ein Gas, welches in Bleiacetatlsg. einen aus gelben mikroskopischen Tafeln u. Prismen bestehenden Nd. hervorrief, wobei die Bleilsg. den charakteristischen Geruch des Methylmercaptans annahm. Die Menge des Bleisalzes war für eine Analyse zu gering; es ist jedoch durch die erhaltenen Resultate die Anwesenheit von Methylmercaptan genügend bewiesen. Die Hauptmasse des Methylmercaptans ist sicher neben Kohlensäure, Wasserstoff, Grubengas und Schwefelwasserstoff in den Darmgasen enthalten, in welche dasselbe infolge Zersetzung etwaiger Alkaliverbb. des Methylmercaptans durch die im Dickdarm gebildeten Säuren gelangt. Zu bemerken ist noch, dafs der obige Quecksilberniederschlag vorwiegend aus Schwefelquecksilber bestand, und ferner, dafs nach M. NENCKI und N. SIEBER (Bern) sich Methylmercaptan stets unter den gasförmigen Gärungsprodd. des Eiweifses oder des Leims findet. (MCh. **10**. 862—63. 23/1. [10/10. 89.] Warschau.) WACHTER.

**S. A. Przybytek**, *Korrelation zwischen der Zusammensetzung, Struktur und der physiologischen Wirkung chemischer Verbindungen.* Aus den bereits vorhandenen Angaben geht hervor, dafs die Verbb. der Alkalimetalle (Li, K, Rb, Cs, Na) nach

der Stellung der Metalle im periodischen Systeme von MENDELEJEFF physiologisch wirksam sind. Auch aus dem Studium der einwertigen normalen Alkohole, der Di- und Trioxyphenole, der Oxybenzoësäuren, der Nitrophenole, der Nitraniline u. vieler anderer Verbb. muſs der Schluſs gezogen werden, daſs das Molekulargewicht und die Isomerie dieser Verbb. auf ihre physiologische Einw. von Einfluſs sind. (8. Kongreſs russ. Naturf. u. Ärzte in Petersb. 6./18. Jan.; ChZ. **14**. 146. 1/2.) SACHSSE.

**A. Stift**, *Über den Einfluſs des Fahlberg'schen Saccharins auf die Verdauung.* Im Anschluſs an seine früheren Verss. (**89**. II. 150), worin festgestellt wurde, daſs das Saccharin im Körper nicht resorbierbar ist, so daſs es unverändert und seiner ganzen Menge nach aus dem menschlichen Organismus wieder ausgeschieden wird, und daſs demselben ein die Fermentwirkung hemmender Einfluſs zukommt, studierte Vf. am Tiere selbst den Einfluſs des Saccharins auf die Verdauung und Ausnutzung der Nahrung. Das Saccharin enthielt, nach der Methode von REMSEN und BURTON (**89**. II. 874) untersucht, 49,50% p-Sulfaminbenzoësäure, 43,01% Benzoylsulfinid und 7,40% saures o-sulfobenzoësaures Kalium. Die Versuche wurden an Kaninchen angestellt. Die Einrichtungen waren so getroffen, daſs Harn und Kot voneinander und von der Nahrung getrennt aufgefangen werden konnten. Die letztere bestand aus einem Gemisch von Kohl und Salatpflanzen. Das Tier befand sich in einem genügend geräumigen, gut gelüfteten, trockenen und lichten Aufenthaltsort. Die Unters. der Wertbestandteile in Nahrung, Harn und Kot erfolgte für den Stickstoff nach KJELDAHL, für den Eiweiſsstickstoff und für den verdaulichen Stickstoff nach STUTZER, für Rohfett durch Ätherextraktion und für Rohfaser nach der WEENDER-Methode. Nachdem ein Tier zu Beginn der Saccharinfütterung an Gregarinosis verendet war, wurde bei einem zweiten Tier der Versuch in vier Perioden von je sieben Tagen angestellt. In der ersten Periode erhielt das Tier die Nahrung ohne Zusatz von Saccharin, in der zweiten mit 0,1 g Saccharin für den Tag, in der dritten mit je 0,2 g, in der vierten mit je 0,4 g Saccharin. Das Tier hatte in der ersten Periode 208 g zugenommen und nahm in den drei Saccharinperioden 53, 85 und 95 g, zusammen also 243 g ab, bei einem Anfangsgewicht von 1155 g. Über die Ausnutzung und Verdauung der Nahrung in den einzelnen Perioden giebt die folgende Tabelle Aufschluſs.

Von 100 Gewichtsteilen jedes in der Nahrung zugeführten Nährstoffes wurden resorbiert bei:

| Versuchsperiode | Saccharinbeigabe für den Tag | Von 100 Gew.-Tln. in der Nahrung eingeführter Trockensubst. wurden resorb. | Protein | Rohfett | Stickstofffreie Extraktivstoffe | Rohfaser | Reinasche |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I | 0,0 | 77,13 | 75,59 | 76,50 | 79,83 | 57,16 | 77,56 |
| II | 0,1 | 70,24 | 71,38 | 38,41 | 77,99 | 58,77 | 64,45 |
| III | 0,2 | 56,85 | 57,63 | 20,80 | 56,64 | | 58,98 |
| IV | 0,4 | 50,84 | 52,10 | 41,94 | 61,47 | | 28,42 |

Es ergiebt sich also eine durch Saccharin bewirkte Herabsetzung der Verdaulichkeit sämtlicher Nahrungsstoffe. Über die Verdaulichkeit des im Rohprotein enthaltenen Eiweiſs hat Vf. besondere Unterss. angestellt, deren Ergebnisse in nachstehender Tabelle mitgeteilt sind, aus welcher zu ersehen ist, daſs vor allem das Eiweiſs durch den Saccharinzusatz im Körper schwer verdaulich wird.

| Versuchsperiode | Saccharinzusatz | Eiweißgehalt des Fettes | | Eiweißgehalt des Kotes | | Verzehrte sandfreie Trockensubstanz | Menge des abgeschied. sandfreien Kotes | Zugeführtes Eiweiß | Im Kote zugeführtes Eiweiß | Verdaute Eiweißmenge | Verdauungskoefficient |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | frisch % | zu 100 Tln. sandfreier Trockensubst. | frisch % | in 100 Tln. sandfreier Trockensubst. | | | a | b | a—b | |
| | | | % | | % | g | g | g | g | | |
| I | 0,0 | 1,38 | 14,38 | 5,31 | 15,94 | 786,11 | 199,74 | 113,22 | 32,19 | 81,03 | 71,57 |
| II | 0,1 | 1,44 | 12,89 | 4,63 | 19,87 | 352,86 | 105,01 | 45,68 | 21,96 | 23,72 | 51,93 |
| III | 0,2 | 1,69 | 14,63 | 7,44 | 24,19 | 257,51 | 111,09 | 34,44 | 25,40 | 9,04 | 26,25 |
| IV | 0,4 | 1,54 | 12,54 | 6,94 | 21,42 | 235,11 | 104,63 | 32,33 | 23,95 | 8,38 | 25,92 |

Aus seinen Versuchen zieht Vf. die Schlüsse: Durch Saccharinzusatz zur Nahrung wird die Verdaulichkeit, bezw. Ausnutzbarkeit sämtlicher Nährstoffe, also der gesamten Trockensubstanz, herabgesetzt. Prozentisch wird durch Saccharinzusatz am stärksten die Fettverdauung vermindert; die Ausnutzung der stickstoffhaltigen Bestandteile der Nahrung, ebenso wie der mineralischen Stoffe wird um so geringer, je mehr Saccharin zugesetzt wird. Die durch Saccharinzusatz herbeigeführte Verminderung der Ausnutzung ruft Gesundheitsstörungen im Verdauungstrakte hervor, welche zur Erkrankung des Gesamtorganismus des Tieres führen. (ÖU. **18.** 599—608.) BODLÄNDER.

**Friedrich Jessen,** *Zur Wirkung des Saccharins.* Vf. hat auf Veranlassung von Prof. LEHMANN die allgemeinen Eigenschaften des Saccharins, die Frage, ob dasselbe beim Gebrauch schädlich sei, und ob es antibakterielle und antifermentative Eigenschaften besitzt, studiert. Er wandte dazu das „leicht lösliche Saccharin" (bekanntlich das Natronsalz der Anhydroorthosulfaminbenzoësäure) an. 1 Thl. desselben bedarf nur 1,826 Thle. W. zur Lsg., während das reine Saccharin 259 Thle. W. erfordert. Das letztere ist 360 mal süfser als der Rohr- und 300 mal süfser als der Rübenzucker; das ll. Saccharin ist 304 mal süfser als Rohr- und 253 mal süfser als der Rübenzucker; letzteres Saccharin reagiert neutral. Die beste Rk. ist die mittels des Geschmacksinnes, wobei die reine Verb. noch in einer Verd. von 1 : 90000, das Natronsalz in einer solchen von 1 : 76000 nachweisbar ist. Man extrahiert die getrocknete saccharinhaltige Substanz im Soxhlet'schen Apparate mit Ä., verjagt letzteren und nimmt mit W. auf. Schmeckt die Lsg., nachdem Zucker auf bekannte Weise ausgeschlossen ist, süfs, so enthält die Substanz Saccharin. Irgendwelche Andeutungen einer schädlichen Wirkung konnten während eines dreimonatlichen Gebrauches von 0,1—0,2 pro Tag weder bei kräftigen Männern, noch bei Kindern bemerkt werden. Auch einmalige sehr grofse Dosen (von 5 g) haben niemals Andeutungen von Störungen weder beim Menschen, noch Tier hinterlassen. Die Ausnützung der Nahrungsmittel, speziell der Milch, wird selbst durch grofse Dosen von Saccharin. solubile nicht hindernd beeinflufst. Dasselbe ist ohne Einfluſs auf die Verzuckerung der Stärke durch das Ptyalin, von geringer verzögernder Wirkung auf die Peptonisierung des Eiweifses und teilt daher diese Eigenschaften mit dem Zucker, A., u. wahrscheinlich noch einer gröfseren Anzahl von Gewürzen. — Das Saccharin. purum besitzt in mäfsigem Grade die Fähigkeit, Gärungs- und Fäulnispilze in ihrer Lebensthätigkeit zu hemmen; auf pathogene Pilze, denen ein guter Nährboden zur Verfügung steht, ist es ohne Einfluſs. Von dem ll. Saccharin war nur auf Milchsäurebacillen eine schwach hemmende Wirkung zu konstatieren (vgl. dageg. Stift, vorst. Ref.). (AH. **10.** 64—80. Würzburg. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

**K. B. Lehmann,** *Zur Saccharinfrage.* In einer Nachschrift zur Arbeit JESSEN's

nimmt auch Vf. zur Saccharinfrage Stellung, indem er dessen Verwendung zu gestatten empfiehlt, wenn der Saccharinzusatz angegeben wird, und wenn da, wo man beabsichtigt, Stärkezucker und Saccharin zu benutzen, der erstere rein ist. Das Saccharin ist unschädlich, jedoch ist es schwer, die Grenzen der Zulässigkeit seiner Anwendung festzustellen. (AH. **10**. 81—83. Würzburg. Hyg.-Inst.) PROSKAUER.

**G. Gorsky**, *Über den Einfluſs des Lithiumcarbonats auf den Stickstoff-Stoffwechsel bei Gesunden.* Das $Li_2CO_3$ steigert die N-Ausscheidung merklich, dieselbe betrug in der ersten Periode der Versuche 74,03—81,48, während der zweiten Periode 82,34—88,30%, in der dritten 71,63—85,57% (erste Periode: 7 Tage lang kein Lithium gegeben, zweite Periode: 10 Tage lang $Li_2CO_3$ in steigender Dosis 0,12 bis 0,48 g in w. W. gereicht; dritte Periode: Lithium fortgelassen, 7 Tage). Die N-Aufnahme steigt gleichfalls, und schwankte während der ersten Periode zwischen 88,51 bis 93,21%, während der zweiten Periode von 89,88—96,14% und in der dritten von 94,98—97,36%, ebenso stieg die Harnstoffausfuhr bei der ersten Periode von 36,10—38,26, zweiten: 39,38—44,34% u. dritten: 40,95—43,20%. Die Harnsäure verhielt sich ebenso: in der ersten Periode 0,712—0,826%, zweiten: 0,97—1,056% u. dritten: 0,686—0,818%. Es nimmt also die Harnsäureausscheidung in der dritten Periode ab, während der Harnstoff sich noch vermehrt. $Li_2CO_3$ steigert ferner die Harnausscheidung überaus, D. des Harns geht dabei etwas herunter, die Rk. bleibt sauer. Das Körpergewicht nimmt deutlich zu. Es ist wahrscheinlich, daſs $Li_2CO_3$ die Umsetzung der Harnsäure in Harnstoff befördert und durch Befreiung des Organismus von der überschüssigen Harnsäure eine regere Zellthätigkeit hervorruft. (Diss. Petersburg; Med. Chron. **11**. Nr. 2; FM. **8**. 146. 15/2.) PROSKAUER.

**Kiwull**, *Versuche mit Solvinpräparaten.* Vf. benutzte das von MÜLLER-JACOBS hergestellte Ricinusölsolvin u. die KIRCHMANN'schen Präparate. Über den Ausfall der Verss. ist bereits (**88**. 1163) kurz referiert worden. Zunächst wurde das Verhalten derselben zum Blut untersucht. Die roten Blutkörperchen wurden durch Solvin, wie durch alle Seifen ausgelaugt und zerstört, jedoch war die auflösende Kraft der einzelnen Solvine nicht gleich, sie war auch abhängig von der Art des Blutes. Gröſsere Mengen von Solvin verzögerten oder hoben die Gerinnung des Blutes auf, kleinere beschleunigten sie. Die Allgemeinwirkungen bei Injektion der Solvine in das Blut waren nach der Tierart verschieden. Bei manchen Tieren trat der Tod ein, ohne daſs sichtbare Organveränderungen vorhanden waren; an der Injektionsstelle traten bei solchen Tieren, die nicht sogleich starben, ausgedehnte Eiterungen ein. Bei allen Tieren war bald nach der Injektion eine hörbar gesteigerte Peristaltik, profuse Defäkation, reichliche Diurese und Erbrechen vorhanden. Einige Tiere genasen, andere gingen zu Grunde. Die Solvine zeigten sich für die Schleimhäute und deren isolierte Zellen als Protoplasmagifte.

Per os appliziert wurden kleine Mengen vom Verdauungstraktus unbeschadet ertragen, gröſsere Mengen wurden von Hunden erbrochen und riefen deshalb keine Allgemeinerscheinungen hervor. Bei Tieren, die nicht erbrechen, wirkten gröſsere Mengen intensiv giftig. Eine innerliche Darreichung beim Menschen erscheint nicht ratsam, auch für die dermatologische Praxis ist von der Verwendung dieser Präparate abzuraten. Alle vier Solvinpräparate besitzen starke Giftwirkung auf den quergestreiften Froschmuskel. Vf. rechnet das Solvin zu denjenigen Stoffen, welche Entzündungen ohne Bakterien zu erregen im Stande sind. Obwohl Bandwürmer und Ascariden von den Solvinen sofort getötet werden, können letztere nicht als Anthelminthica aus erwähntem Grunde angewendet werden. Die Vergiftungserscheinungen, welche durch Solvine hervorgerufen werden, sind nicht durch die Ggw. des ricinusölsauren Natrons bedingt. (KOBERT, Arbeit a. d. pharmakol. Inst. zu Dorpat; Stuttgart. 1889; Cm. **28**. 86—88. 1/2.) PROSKAUER.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

**J. König**, *Zur Untersuchung der Abwässer.* Für die Unters. ist in erster Linie die Entnahme einer guten Mittelprobe von Wichtigkeit, da die Abwässer von Minute zu Minute in ihrem Gehalt wechseln. Man gießt von Zeit zu Zeit Proben in ein größeres Gefäß, mischt gut durch und entnimmt dem Inhalt die Probe für die Unters. Soll mit der Unters. der Abwässer diejenige der nach irgend einem Verfahren gereinigten Abwässer verbunden werden, so muß darauf geachtet werden, daß das entnommene gereinigte W. dem zu reinigenden entspricht. Braucht das W. z. B. drei Stunden, um die Reinigungsanlage zu passieren, so darf man mit der Probeentnahme des gereinigten W. erst drei Stunden später beginnen, als mit der des ungereinigten Abwassers, und muß eben so viel später damit aufhören. Bei richtiger Probeentnahme muß, wenn keine Chloride zur Reinigung verwandt werden, der Chlorgehalt beider Wässer der gleiche sein, da kein Reinigungsmittel Chlor absorbiert. — Die Unters. muß so bald als möglich nach der Probeentnahme beginnen, weil sonst durch Gärung Veränderungen der Zus. eintreten, und muß genau nach den vereinbarten Methoden vorgenommen werden. Zur Bestimmung der organischen Substanz soll das Abwasser so verd. werden, daß es annähernd gleichviel Chamäleon verbraucht als das gereinigte W. (ZAng. **90**. 85—89; Münster.) BODLÄNDER.

**Al. Drobroslawin**, *Über die Beziehungen der Cholera zu den Wasserverhältnissen in Peterhof.* Peterhof war bei der ersten Cholerainvasion nach Rußland (1831) immun geblieben, bei den späteren Epidemien dagegen nicht verschont worden. Die Bodenverhältnisse sind identisch mit denen des immunen Lyon. Vf. schreibt das Auftreten der Cholera im Jahre 1848 u. 1854 den Grundwasserverhältnissen zu. In diesen beiden Jahren fand ein Sinken des Grundw. statt, welches vom Stande des W. in den die Stadt umgebenden Teichen reguliert wird und beim Ablassen derselben fallen muß, während dies 1866 und 1872 nicht der Fall war. Deshalb blieb auch Peterhof in den letzterwähnten Jahren von der Cholera verschont. (AH. **10**. 55—63. Petersburg.) PROSKAUER.

**Isbert** und **Venator**, *Beiträge zur Untersuchung von Milch.* Die gemischte Milch von 50 Kühen ostfriesischer und holländischer Rasse enthielt bei D. 1,0355 2,6% Fett, 10,9% Trockensubstanz, 7% Rahm (cremometr.). Die Kühe waren aufs beste gepflegt und gefüttert und wurden nur als Milchkühe verwendet; die durchschnittliche Milchproduktion betrug 12 Liter. Die Ursache des abnorm geringen Fettgehaltes sucht Vf. in der Rasse. Jedenfalls beweist die Unters., auf Grund deren man Marktmilch für verfälscht hätte erklären müssen, die Notwendigkeit der Ausführung der Stallprobe. Auf Antrag der Vff. ist dem Besitzer der Kühe polizeilich aufgegeben worden, dieselben allmählich gegen Kühe mit normaler Milch auszuwechseln. — Vier Proben Marktmilch dagegen, die auf Grund ihres geringen D. 1,027, 1,025, 1,024, 1,023 beanstandet wurden, enthielten 4,8, 5,8, 5,4 u. 6,1% Fett, 13,5, 16,1, 15,3 und 16,5% Trockensubstanz, und 17, 25, 23 und 28% Rahm. Die Ursache lag vermutlich darin, daß der Inhalt der revidierten Kannen aus zuletzt ausgemolkener, besonders fettreicher Milch bestand, die mit der erst ausgemolkenen nicht gemischt war. — Es geht daraus wieder hervor, wie ungerechtfertigt es ist, eine Verurteilung nur auf Grund marktpolizeilich ausgeführter Bestimmungen von D. auszusprechen. (ZAng. **90**. 85—88; Saarbrücken.) BODLÄNDER.

**Schrodt**, *Zusammensetzung der Kuhmilch.* Es schwankte:

| | bei Morgenmilch | Abendmilch | Tagesmilch |
|---|---|---|---|
| das spez. Gew. von | 1,0302—1,0344 | 1,0300—1,0343 | 1,0308—1,0342 |
| der Rückstand von | 11,01—13,64 | 11,42—13,96 | 11,26—13,77% |
| das Fett | 2,44—3,77 | 2,68—5,00 | 2,62—4,36%. |

Die Entrahmung erfolgt durch Zentrifugen bei 28°, wobei in der Magermilch 0,28% Fett zurückblieben. (Jahresber. Milchw. V.-Stat. Kiel. 1888/89; VNa 4. 267. 7/2.) PROSK.

**Sterilisierte Milch.** Seitens des Gesundheitsausschusses der Stadt Leipzig wird nachstehendes Nährschema für Kinder mit sterilisierter Milch empfohlen:

| | Kuhmilch ccm | Wasser ccm | Malzextrakt Kaffeelöffel | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| im 1. Lebensmonat | 350 | 250 | $3^1/_2$ | in | 8 | Fläschchen | à 75 ccm |
| „ 2. „ | 450 | 400 | $4^1/_2$ | „ | 7 | „ | à 128 „ |
| „ 3. „ | 550 | 700 | $5^1/_2$ | „ | 7 | „ | à 136 „ |
| „ 4. „ | 650 | 350 | 5 | „ | 6 | „ | à 166 „ |
| „ 5. „ | 750 | 250 | 4 | „ | 6 | „ | à 166 „ |
| „ 6. u. 7. „ | 850 | 150 | 4 | „ | 6 | „ | à 166 „ |
| vom 8. „ | 1000 reine Milch. | | | | | | |

Als Zusatz ist ein Kaffeelöffel der LEHMANN'schen Konserve empfehlenswert. (PCH. 30. 558; VNa. 4. 270.) PROSKAUER.

**C. Kernauth,** *Zur Wertbestimmung der Kaffeesurrogate.* Vf. behandelt unter den Surrogaten vorläufig nur Cichorie und Feigen und hält letztere für ein Nahrungs- und Genufsmittel von verhältnismäfsig hohem Nährwert für die ärmeren Bevölkerungsschichten. Beim Rösten wird der Nährwert des Surrogates etwas vermindert. Die beim Röstprozefs stattfindenden Veränderungen suchte Vf. dadurch festzustellen, dafs er bei 97° getrocknete Cichorie und Feigen röstete und von 10 zu 10° Proben entnahm und untersuchte. Bei Cichorie nahm der Zuckergehalt von 20,06% bei 100° auf 14,26% bei 110°, auf 13% bei 130°, auf 10,30% bei 150° und auf 9,40% bei 160° ab. Die in W. l. Stoffe (Absud) verminderten sich von 78,8% bei 100° auf 68,20% bei 130°, auf 24,63% bei 160° und auf 0% bei 190°. Bei Feigen fand folgende Abnahme statt.

| | 100° | 130° | 140° | 150° | 160° |
|---|---|---|---|---|---|
| Zucker | 61,26% | 50,40% | 40,53% | 0,18% | |
| Extrakt | 81,64% | 78,40% | 63,67% | 18,57% | 6,15% |

Hinsichtlich des Geschmackes unterscheiden sich die Absude der bei 100° erhitzten Cichorie nicht von einer auf 130° erhitzten; Feigenkaffee aus bei 100° getrockneten Feigen bereitet, ist sogar schmackhafter, als der bei höherer Temperatur geröstete. Das Rösten ist daher völlig überflüssig, ja sogar nährstoffvermindernd. Da die Handelsprodukte häufig bis 18% W. enthielten, so zeigen die Verss. des Vfs, denen zufolge die gerösteten Materialien kaum mehr als 8% Feuchtigkeit zu absorbieren vermögen, dafs hier absichtliche Zusätze von W. stattfanden. Die wasserreichen Präparate waren oft mit Schimmelpilzen durchsetzt.

Eine „Matta" des Feigenkaffees kommt bereis in Wien in den Handel, welche aus Birnen, Rüben, Zwetschenkernen etc. besteht. Vf. giebt noch Beschreibungen der mikroskopischen Bilder von Feigenkaffee und Birnenmehl. Für ersteren ist charakteristisch die Ggw. von milchführenden Zellen und Haaren. (RFa. 3. Heft 8; VNa. 4. 296—99.) PROSKAUER.

**Depaire,** *Wachholderbranntwein-Untersuchung.* Von 302 Proben Wachholderbranntwein (genièvre) war in zwei Proben Schwefelsäure vorhanden; dagegen enthielten 42% der Proben Amylalkohol, dem wahrscheinlich ein grofser Teil der tötlichen Wirkungen des Alkoholismus zuzuschreiben ist. (J. d'hyg. pop.; ZNH. 3. 160; VNa. 4. 351.) PROSKAUER.

**C. A. Lobry de Bruyn,** *Untersuchungen über holländische Butter.* Vf. untersuchte nach der Methode von NILSON (89. I. 654) 93 im Juni, Juli, August, Oktober und November an die holländische Marine eingelieferte Butterproben auf den Alkaliverbrauch ihrer flüchtigen Fettsäuren und erhielt nachstehende bemerkenswerte Resultate:

| Datum der Einlieferung | Zahl der Proben | Mittel des Alkaliverbr. ccm $^1/_{10}$ Normalalkali | Maximalwerte | Minimalwerte |
|---|---|---|---|---|
| 20. Juni | 6 | 14,1 | 15,0 | 12,9 |
| 15. Juli | 8 | 14,5 | 15,3 | 13,9 |
| 29. August | 13 | 14,8 | 15,6 | 12,4 |
| 31. August | 4 | 14,1 | 14,8 | 13,7 |
| 2. Oktober | 10 | 12,7 | 14,5 | 12,0 |
| 11. Oktober | 13 | 13,1 | 14,1 | 12,3 |
| 21. Oktober | 13 | 13,0 | 14,2 | 11,5 |
| 13. November | 13 | 12,7 | 14,4 | 11,3 |
| 13. November | 13 | 13,4 | 14,2 | 12,0 |

Bemerkenswert ist die Verminderung der REICHERT'schen Zahl nach Ablauf des Monats August, welche, übereinstimmend mit den Beobachtungen anderer Chemiker, beweist, daſs die Zahl 13, bezw. 12 als unterste Grenze für Naturbutter noch zu hoch gegriffen ist. (RFa. **3**. 119—20. Amsterdam.) HEFELMANN.

**Monaghan**, *Kokosnuſsbutter*. Deutsche Chemiker haben entdeckt, daſs die Kokosnuſsbutter ein vorzügliches Substitut der Naturbutter ist; die Fabrikation der ersteren ist vornehmlich von SCHLINK in Ludwigshafen vervollkommnet worden. Die tägliche Produktion beläuft sich auf 1000 kg, der Preis variiert zwischen 55 u. 65 Pfennigen. Die Nüsse bezieht man aus allen Ländern der heiſsen Zone, vornehmlich von den Inseln des Stillen Ozeans, aus Arabien und den Küstenländern Afrikas und Südamerikas. Die Einwohner jener Länderstriche genieſsen die Milch der Kokosnüsse als Nahrungsmittel. Dieselbe besteht aus 60—70% Fett und 23—25% anderen organischen Stoffen, von welchen letzteren 9—10% Eiweiſskörper sind. LIEBIG und FRESENIUS erkannten schon den Wert der Kokosnuſsbutter, konnten jedoch kein Naturbuttersubstitut daraus herstellen. Die neue Butter besitzt eine klare Farbe und den F. 26—28°. Die Zus. ist: 0,0008% W., 0,006% Asche, 99,9932% Fett. Dieselbe koaguliert bei 19° und ist deshalb für Küchen- und Tafelgebrauch geeignet. Geruch und Geschmack sind nicht unangenehm. Die Butter ist völlig frei von Säuren und anderen schädlichen Stoffen und wird daher leicht verdaut. In Amsterdam soll SCHLINK's Verfahren in groſsem Maſsstabe verwertet werden. (RFa. **3**. 124—25. Mannheim.) HEFELMANN.

**Richard Wolffenstein**, *Untersuchung einiger Kaffeepräparate*. Drei von CÄSAR TEICHMANN in Gispersleben bei Erfurt in den Handel gebrachte Kaffeepräparate enthielten:

| | Wasser | Fett | Cellulose | in W. l. Subst. | Proteïn | Asche | Sand | $Fe_2O_3$ | $P_2O_5$ | Coffeïn |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I | 13,9 | 0,45 | 5,11 | 78,9 | 9,0 | 4,35 | 0,913 | 0,075 | 0,24 | 0 |
| II | 9,99 | 0,37 | 5,96 | 76,3 | 11,18 | 5,53 | 1,38 | 0,104 | 0,26 | 0 |
| III | 27,21 | 0,306 | 6,26 | 74,8 | 9,18 | 4,82 | 2,01 | 0,095 | 0,18 | 0 |

In W. l. war unter anderem ein Farbstoff, der, in Alkalien ll., durch starke Säuren vollkommen ausgefällt wurde. Beim Veraschen hinterläſst der Farbstoff Kalk, Magnesia und wenig Eisen. In allen Eigenschaften stimmt er mit dem unter dem Namen Kasseler Braun in den Handel kommenden Farbstoff überein, der eine Art Braunkohle ist; seine Menge betrug in dem Präparat II 11,9%. Die mkr. Unters. ergab, daſs die Sorte I, die den Namen „Domkaffee" führt, ebenso wie Sorte III aus gebrannter Cichorie besteht, und daſs bei Sorte II, dem „Allerweltskaffee" die Cichorie noch mit Lupinen vermischt war. (ZAng. **90**. 84. Berlin, hygien. Institut.) BODL.

**P. F. van Hamel-Roos**, *Verfälschungen von Talg, Tierkohle und Butter*. Eine vom Vf. untersuchte Probe Talg enthielt 45,58% W. Da Fett mit so groſsen Mengen W. nicht vermischt werden kann, so war offenbar durch Zusatz von wenig Alkali eine Verseifung vorgenommen, um so viel W. dem Fett zuzuführen. — Eine Probe Tierkohle erwies sich in der Hauptsache als schwarz gefärbte Asche von nachstehen-

der Zus. 67,08% Asche, 18,46% W. und nur 14,46% Tierkohle. — Vf. hatte schon früher beobachtet, daſs Kakaobutter vielfach mit Kokosnuſsbutter verfälscht wird. Wie zu erwarten stand, wird neuerdings auch Kuhbutter mit Kokosnuſsbutter verfälscht. Von drei Proben Butter verbrauchte die erste 0,8 ccm $^1/_{10}$-Normalalkali, die zweite 11,2 ccm (im Oktober) und die dritte 12,4 ccm, 1. war demnach Margarine, 2. war ein Gemisch von Kuhbutter mit 25% Kokosnuſsbutter, 3. reine Kuhbutter, welche zur Mischung 2 gedient hatte. Nach den Unterss. des Vf. braucht Kokosnuſsbutter 4,5 ccm $^1/_{10}$-Normalalkali zur Neutralisation der aus 2,5 g abgeschiedenen flüchtigen Fettsäuren. Vf. setzt die Versuche mit Mischungen von Kuh- u. Kokosnuſsbutter hinsichtlich der HÜBL'schen Jodzahl und HEHNER'schen Zahl fort. (RFa. 3. 116—17. 15/2. [Febr.] Amsterdam.) HEFELMANN.

## Mineralogische und geologische Chemie.

**Emanuel Glatzel**, *Darstellung von krystallisiertem Eisendisulfid (Schwefelkies) aus wasserfreiem Eisenchlorid und Phosphorpentasulfid.* Erwärmt man ein inniges Gemenge von 50 g $FeCl_3$ und 25 g $P_2S_5$ in einer Retorte von 100—150 ccm Inhalt im Sandbade, so destilliert $PCl_3S$ ab und wird nach zweistündigem Erhitzen im Sandbade durch weiteres einstündiges Erhitzen auf freiem Feuer völlig entfernt. Die Retorte enthält dann eine grauweiſse Substanz — $FeCl_2$ und Schwefelkies — überzogen von einer schwarzen Kruste, welche aus den Ausgangsmaterialien besteht. Die grauweise M. wird mit W. behandelt, die mkr. Schwefelkieskrystalle durch ein Sieb gegossen und durch wiederholtes Schlämmen gereinigt. Die Ausbeute ist gut, die Bildung erfolgt nach: $6FeCl_3 + 2P_2S_5 = 3FeCl_2 + 3FeS_2 + 4PSCl_3$. Die Krystalle bilden messinggelbe Pentagondodekaëder oder Würfel, auch kommen Kombinationen beider Formen und von ersteren mit dem Oktaëder vor. (B. **23**. 37—40. 28/1. [6/1.] Breslau. Lab. der Oberrealschule.) WAGNER.

**A. Arzruni**, *Ein neues Zwillingsgesetz im regulären Systeme.* Von einem schwarzbraunen Krystalle von Pitkäranta wird die Zwillingsverwachsung nach einer Fläche des Pyramidenwürfels beschrieben. (VRM. 1887. 2. Ser. MJa. 1889. I. 382. Ref. BAUER.) SAUER.

**A. Selwyn**, *Beschreibender Katalog der nutzbringenden Mineralien Kanada's.* Von Wichtigkeit sind für dieses Land: Eisenerze, Gold anstehend und in Seifen, zum teil mit Platin, Kohlen der Kreideformation (Steinkohlen) u. der Tertiärformation (Braunkohlen) ein Gesamtareal von 97 000 engl. Quadratmeilen einnehmend; kobalthaltige Pyrite, Apatit von dem beispielsweise 1885 : 24 000 Tons gewonnen wurden, Magnesit, Manganerze, Chromeisenstein, stellenweise in Massen bis zu 10 Ztr. Gewicht, Molybdänglanz, Steinsalz, Graphit, Topfstein, Glimmer, Asbest, Labradorit, Granat, Amethyst, Achat, Marmorarten. (Colonial and indian exh. London 1886. MJa. 1889. I. 382—84. Ref. BAUER.) SAUER.

**A. Liversidge**, *Über einige silberhaltige und sonstige Mineralien von Neu-Süd-Wales.* Gediegen Silber, schuppig von Silverton, von dort auch AgCl zuweilen in pfundschweren Massen in einer thonigen oder chloritischen Gangart mit AgBr vermischt, ferner Weiſsbleierz; Anglesit, Fahlerz, Zinnstein, Zinkit, Topas, Beryll, Granat von New-England; Diamant in Oktaedern bei Inverell. (Roy. soc. N.-S.-Wal. 1887. 231. MJa. 1889. I. 384. Ref. BAUER.) SAUER.

**O. Mügge**, *Mineralogische Notizen.* 1. *Auffallende Absonderungsflächen am Rutil.* Gewisse Rutilvorkommnisse aus dem Ural in Talk und Chlorit eingewachsen, solche von Snarum mit radialstrahligem Gedrit oder Oligoklas, Talk und Chlorit vergesellschaftet, zeigen beim Zerschlagen eigentümliche Kohäsionserscheinungen, indem neben der vollkommenen Spaltbarkeit nach der Säule erster Ordnung sich eine Absonderung nach einer Säule zweiter Ordnung, sowie nach einer Pyramide zweiter Ordnung einstellt, welcher letzterer das Symbol 9/2 P∞ zukommt, während die zweite Hauptspaltbarkeit nach ∞P∞ (100) meist fehlt. Im übrigen stimmte das physikalisch-optische,

wie chemische Verhalten vollkommen mit Rutil überein. — 2. *Sekundäre Zwillingslamellen am Eisenglanz.* An Andreasberger Krystallen wurde die Begrenzung von Zwillingslamellen ‖ R auf 2/5 $R^3$ und 0 R ermittelt. — 3. Verss. haben gezeigt, dafs *sekundäre Zwillingsbildung am Diopsid* (Zwillingslamellen) ‖ 0 P durch Druck in der Krystallpresse bequem hervorzurufen ist. — 4. *Absonderung* ‖ ∞ 0 *am Granat von Arendal* (auch sonst vom Granat als unvollkommene Spaltbarkeit nach ∞0 bezeichnet). Dieselbe tritt glatt und glänzend ‖ allen 6 Flächen auf u. ist zuweilen durch eine Glimmerhaut markiert. Anscheinend im Zusammenhange mit dieser Absonderung stehen haarscharf begrenzte, nadelförmige Einschlüsse, parallel den Durchschnittskanten der Absonderungsflächen, und zuweilen so häufig, dafs sie Asterismus erzeugen. Die Nädelchen scheinen dem Cyanit anzugehören. Dieser Granat erscheint in einem dioritartigen Gesteine, dessen Hornblende die krystallinisch merkwürdige Erscheinung einer gleichfalls wohl ausgebildeten Absonderung, u. zwar nach P∞(10$\bar{1}$) aufweist, welche sich im Dünnschliff durch äufserst feine Streifung bemerkbar macht. — 5. *Polysynthetische Zwillingsbildung und Absonderung nach dem Oktaeder an den Mineralien der Spinellgruppe.* Zwillingsbildung und schalige Absonderung nach 0 am Magnetit von Ächmatowsk, Traversella, Frederikswärn, Gellivar, Nordmarken, Pfitsch, am Martit von Brasilien, von Wissokaja, am Franklinit von Sterling, New-Jersey. — 6. *Calcit mit Absonderung nach* ∞P2 wurde an einem Stück von Binolen im Arnsbergischen gefunden. — 7. Den bekannten Vorkommnissen von *Bleiglanz mit Zwillingsbildung nach* 4 0 werden hinzugefügt folgende: Johanngeorgenstadt, Wolfsberg a. H., Zeche Neu-Altstädden und Perm bei Ibbenbühren, Grube Berzelius bei Bensberg, Přibram, Cromford (Matlock), Monte Poni (Sardinien), Zacatecas (Mexiko), Namaqualand. — 8. *Zwillingsbildung des Breunerit aus dem Zillerthale nach* —2R, zwar bekannt, aber noch nicht optisch und goniometrisch untersucht. Vf. fand für Winkel R:R an der horizontalen Diagonale der Spaltfläche 32°35′ (berechn. 32°50′). Im Schliff ‖ ∞P2 u. ‖ R wurde durch symmetrische Auslöschung die zwillingsmäfsige Anordnung der Lamellen erkannt. — 9. *Über die Struktur des spätigen Zinks;* wie durch G. Rose schon bekannt, hexagonal holoëdrisch krystallisierend, spaltbar ‖ Basis u. Prisma. Auf der Basis bemerkte Vf. dreierlei Streifen, einige wenige rechtgrobe ‖ den Nebenaxen, wahrscheinlich zu Flächen 1/2P gehörig; eine zweite ebenfalls den Nebenaxen parallele, auffälligere Streifung wird dadurch hervorgerufen, dafs schmale Flächenstreifen um 3°40′ im Sinne einer der sechs Flächen einer stumpfen Pyramide gegen die Basis geneigt sind und erinnert an die Zwillingsbildung nach —1/2R wie bei Antimon und Wismut, endlich erschien, wie bei letzteren, auf der Basis eine sehr feine Fältelung parallel den Zwischenaxen. — 10. *Neue Flächen am Boracit:* ∞05/3, ∞013/3, ∞017/3 an Krystallen der Hamburger Sammlung. (MJa. 1889. I. 231—51.) Sauer.

**G. Greim,** *Über Ätzfiguren am Diopsid und Spodumen.* Vf. hat am Diopsid von der Mussaalpe, von Spodumen von Alexander Cty (Nordkarolina) und von Minas Geraës die natürlichen Ätzfiguren, wie auch die durch Einw. von HF künstlich erzeugten systematischer, als bisher geschehen, untersucht u. dabei konstatiert, dafs beiderlei Figuren durchaus nach Orientierung und Form miteinander übereinstimmen und besonders die Ätzfiguren auf dem Spaltungsprisma, welche durch ihre langgezogene, spitz dreiseitige Form sehr charakteristisch sind, dazu dienen können, an Krystallfragmenten sich zu orientieren, indem die Dreiecke mit ihrer längsten Seite annähernd parallel der Kante 110:010 liegen und ihre dünne Spitze nach der positiven Hemipyramide gerichtet zeigen. (MJa. 1889. I. 252—54. Briefl. Mitt.) Sauer.

**F. v. Sandberger,** 1. *Verschiedene Generationen und Modifikationen des Schwefelzinks auf rheinischen und anderen Erzlagerstätten.* Die älteste Generation bildet die schwarzbraune, reguläre Blende, zusammen mit Fettquarz und Eisenspat, nur bei Přibram tritt unter dieser noch eine ältere, u. zwar die hexagonale Blende auf. Diese

enthält Schwefellithium; die ältere, reguläre Blende dagegen neben Zink stets Eisen, Mangan, Kadmium, Zinn, Kupfer. Die quantitative Bestimmung dieser Metalle ergab in der Blende von Grube Friedrichsegen (Oberlahnstein) nach einer von HILGER ausgeführten Analyse folgende Werte:

| S | Zn | Fe | Mn | Pb | Cu | Cd | Sn | D⁴. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 33,012 | 59,56 | 5,252 | 0,62 | 0,63 | 0,482 | 0,047 | 0,052 | 3,98. |

Blei ist als Bleiglanz mechanisch beigemengt.

Die zweite Generation der regulären Blende tritt in den bekannten prachtvollen, diamantglänzenden, roten und gelben Krystallen auf Klüften der ersteren auf, und erwies sich bei weitem reiner, wie das von HILGER von der Grube Rosenberg bei Braubach analysierte Vorkommen zeigt:

| S | Zn | Fe | Cu | Cd | D⁴. |
|---|---|---|---|---|---|
| 32,50 | 66,61 | 0,54 | 0,04 | Spur | 4,08. |

Verschieden von dieser ist die gleichfalls einer zweiten Generation angehörige Schalenblende, welche krystallographisch, wie durch NÖLTING nachgewiesen, ein Gemenge von regulärer und hexagonaler Blende darstellt, nach d. Vf. Li-haltig ist u. bei Verwitterung in schmutzig-grünlichbraune Massen übergeht, die von der Schalenblende von Brilon nach TH. PETERSEN folgende Zus. haben:

| S | $SO_3$ | Zn | Cd | Cu | Fe | Li + Na, Spur, CaO + MgO | O (Verlust) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 30,04 | 0,10 | 65,09 | Sp. | 0,32 | 0,56 | 0,70 | 3,19. |

Hiernach ist die Substanz 77,8% Schwefelzink; 14,94% Zinkoxyd jedenfalls also ein Gemisch nicht verwitterter Blende mit viel *Zinkoxysulfid*. — 2. *Aräoxen* (Bleizinkvanadat) von Niederschlettenbach, sonst nur undeutlich faserig, zeigt an den im Besitze des Vf. befindlichen Stücken leidlich bestimmbare Kryställchen, die mit der Form des nahestehenden Descloisits übereinzustimmen scheinen ($\infty P$, $1/2P\bar{\infty}$). Da nun das Mineral auch, entgegen BERGEMANN's Analyse, wie der Descloisit über 3% W. aufweist, so liegt es nahe, in dem Aräoxen einen Descloisit mit etwas höherem As- und Zn-Gehalte zu vermuten. (MJa. 1889. I. 255—59. Briefl. Mitt.) SAUER.

C. **Rammelsberg**, *Über den Vesuvian von Pix Longhin*. Der in ethnologischer wie geologischer Hinsicht gleich hohes Interesse beanspruchende Fund von anstehendem Jadeït in Graubündten, von welchem v. FELLENBERG Anfang 1889 berichtete (**89**. I. 268), hat sich als ein Irrtum erwiesen. Es liegt in diesem Vorkommen nicht Jadeït, sondern, wie aus des Vf's. Analyse hervorgeht, ein derber Vesuvian von folgender Zus. vor:

| $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | CaO | MgO | $H_2O$ | D. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 39,00 | 16,40 | 3,03 | 34,83 | 4,80 | 2,18 | 3,323. |

(MJa. 1889. I. 229—30.) SAUER.

**A. B. Meyer**, *Der sogen. Jadeït von Pix Longhin, Bergell, Schweiz*. Vf. hat durch ARZRUNI und TRAUBE eine mikroskopische, von einem nicht direkt bezeichneten Autor (wohl von FRENZEL in Freiberg) eine quantitative chemische Analyse ausführen lassen, welche beide gleichfalls die von RAMMELSBERG gewonnene Bestimmung der Vesuviannatur des vermeintlichen Jadeïtes bestätigen.

| $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | FeO | CaO | MgO | $H_2O$ | D. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 38,36 | 21,65 | 2,08 | 33,76 | 2,43 | 1,25 | 3,34. |

(MJa. 1889. I. 270—71.) SAUER.

C. **Ochsenius**, *Über einige Funde aus dem Mutterlaugensalzlager von Douglashall*. Es haben sich daselbst neuerdings in der Carnallitregion gefunden: Krystalle von *Eisenboracit* in schönen grünen, durchsichtigen Krystallen bis zu 3 mm im Durchmesser, welche jedoch nicht die von der Formel $Mg_6B_8O_{15}.Fe_6B_8O_{15}.MgCl_2$ geforderten 21,8% FeO, sondern nur 7,9% aufweisen. *Gewöhnlicher Boracit* stellt sich zum Teil recht reichlich in bis 5 mm grofsen Krystallen ein; seltener ist *Pyrit* in bis 3 mm grofsen Würfeln, sehr selten *roter Bergkrystall* in bis 1 mm grofsen dihexagonalen

Pyramiden. Der die rote Färbung mancher Boracite, sowie des Bergkrystalles bedingende *Eisenglanz*, bekanntlich ein überaus häufiger Einschluſs vor allem des Carnallites häuft sich in letzterem so beträchtlich an, daſs dieser eine intensiv kirschrote Färbung erhält. *Löwigit*, *Schwefel* in winzigen Körnchen, *Bischoffit*, *Tachhydrit* fehlen gleichfalls nicht in Douglashall. Die sogen. Hartsalze stellen sich in bis metermächtigen Bänken ein und zeigen nach zwei von GEISENHEIMER ausgeführten Analysen die Zus. 1 und 2. Die feinen, quarzigen Schlammreste in dem Kaïnit aus der nun folgenden Kieseritregion zeichnen sich durch auffällige Trümmerstruktur aus. Derber *Blödit* ergab nach demselben Analytiker Nr. 3; *Krugit mit Polyhalit* verwachsen: 4; Reichhardit erfüllt faserig enge Spalten, blätterig rundliche Hohlräume im Kaïnit; blaues Steinsalz fand sich gleichfalls; aber als bemerkenswertestes Vorkommen im Blödit auskrystallisiert, das *Kaliumnatriumsulfat (? Glaserit)*: Analyse 5, 5a, 5b.

| | KCl | NaCl | $MgCl_2$ | $K_2SO_4$ | $Na_2SO_4$ | $MgSO_4$ | $CaSO_4$ | $H_2O$ | Unlös. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 23,7 | 7,6 | — | — | — | 58,4 | — | 9,9 | — |
| 2. | 23,6 | 19,0 | 3,0 | — | — | 46,1 | — | 7,9 | 0,2 |
| 3. | — | 12,0 | — | 5,3 | 34,3 | 30,5 | — | 17,7 | 0,2 |
| 4. | — | 3,5 | — | 18,6 | — | 12,9 | 58,0 | 4,7 | 2,3 |
| 5. | — | 10,1 | — | 66,5 | 22,0 | — | — | 1,0 | 0,4 |
| 5a. | — | 14,4 | — | 58,7 | 19,5 | 3,4 | — | 3,9 | 0,1 |
| 5b. | — | 11,6 | — | 67,3 | 18,2 | — | — | 2,9 | — |

(MJa. 1889. I. 272—75. Briefl. Mitt.) SAUER.

**A. Sella**, *Über den Sellait und die denselben begleitenden Mineralien.* (Vgl. Mitteilg. s. **87**. 1236.) Das nach QUINTINO SELLA von STRÜDER benannte Mineral aus dem Anhydrit nördlich von Mondane besteht, wie eine Analyse aus höchst sorgfältig ausgelesenem Material erweist, in der That lediglich aus $MgF_2$; D. 3,15, bildet quadratische Prismen, welche hauptsächlich begrenzt werden von: P, P∞, ∞P, ∞P∞ (nach letzteren beiden Formen Spaltbarkeit), ∞P2. a : c = 1 : 0,65963, Brechungsindices sehr niedrig: $n_c$ = 1,3897; $n_a$ = 1,3780. Die den Sellait begleitenden Mineralien sind: *Dolomit*, zum Teil in schönen Krystallen, an denen folgende neue Formen sich fanden: ∞R, 16R, 8/9P2, —4/5R5. — *Magnesit*, winzige Kryställchen aus Anhydrit. — *Albit* in nach ∞P∞ tafelförmigen Krystallen; meist stark verwittert. — *Fluorit* in violetten oder weiſsen Würfeln im blätterigen Gips. — *Schwefel* derb eingesprengt, *Quarz* in kleinen, gelegentlich Schwefel einschlieſsenden Krystallen, und *Cölestin* in durchsichtigen, vereinzelten und zerbrochenen Krystallen im Anhydrit. Das Hauptgestein, der Anhydrit, geht nach der Oberfläche hin in Gips über, und es giebt die damit verbundene Volumvermehrung zu 30 mm hohen Auftreibungen Veranlassung. Künstlich vermag Sellait sehr leicht durch Einw. von HF auf glühendes MgO in den ganz gleichen Krystallformen erzeugt werden, mit Ausnahme von Zwillingen, die dem natürlichen Vorkommen fehlen. (RAL. 1887. 455—69. — MJa. 1889. I. 379—82. Ref. BAUER.) SAUER.

**R. Köchlin**, *Über Phosgenit und ein mutmaſslich neues Mineral vom Laurion.* Durch 2000jährige Einw. des Meerwassers haben in den Bleischlacken des Laurion Umkrystallisationen stattgefunden, welche die Bildung von Cerussit, Phosgenit und zwei neuen Mineralien zur Folge hatten; dieselben sind (siehe folgendes Referat) als Laurionit und Fiedlerit bezeichnet worden. — Der Phosgenit bildet bis 5 mm groſse Krystalle und ist begrenzt von P, 0P, ∞P∞, ∞P, ∞P2, 1/3P∞, 2/3P∞, 1/3P, 1/6P, 2P2, wovon die vier letzteren Flächen für das Mineral neu sind. Der vom Vf. krystallographisch genau untersuchte Laurionit kommt in rhombischen nadelförmigen, radialgestellten Krystallen vor und besitzt als sicher bestimmte Formen: ∞P̆∞, ∞P, ∞P̆2, ∞P2, 1/2P̆∞, 10P̆5. (Genaue Analyse siehe folgendes Referat.) a : b : c =

0,7328 : 1 : 0,8315. (Aus d. k. k. Hofmus. Wien. 1887. 185—90. MJa. 1889. I. 387—88. Ref. BRAUNS.) SAUER.

**G. vom Rath**, *Neubildungen in einer Bleischlacke vom Laurion.* Die oben mitgeteilte krystallographische Bestimmung des *Laurionits* stimmt mit den Unterss. des Vf. gut überein; die Zus. ist nach einer von BETTENDORF ausgeführten Analyse die folgende:

| $H_2O$ | Cl | Pb | O |
|---|---|---|---|
| 3,68 | 13,77 | 79,38 | 3,17, |

entsprechend der Formel $2PbOHCl$, während der Maslockit $Pb_2OCl_2$ ist. — Das zweite, vom Vf. als *Fiedlerit* aus den Schlacken beschriebene Mineral scheint lediglich Chlorblei zu sein; es ist monoklin mit rhombischem, durch Zwillingsbildung bedingtem Habitus; bildet nämlich rektanguläre Tafeln, durch Prismen und hemidomatische Flächen zugeschärft. Die Flächen besitzen sehr komplizierte Indices; $\beta = 102°\ 40'$! $a:b:c = 0{,}81918 : 1 : 89152$. (Sitzb. d. niederrh. Ges. Bonn 1887. [9/5.*] MJa. 1889. I. 388—89. Ref. BRAUNS.) SAUER.

**G. vom Rath**, *Einige mineralogische und geologische Mitteilungen.* 1. *Mineralien vom Monte Poni und Monte Vecchio auf Sardinien;* als neue sardinische Funde wichtig: Stilbit im Trachyttuff von Oschiri, Fluorit in kleinen $\infty O\infty$ mit 11/3011/3. — 2 *Mineralien vom Vesuv. Gelber Augit*, höchst selten; *grünlichgelber Augit* auf Humit und Biotit. *Leucit.* Vf. hat Messungen an Leucit wiederholt und gelangt auf Grund derselben von neuem zu dem Resultate, daſs der *Leucit dem quadratischen System* angehöre. (Sitzber. d. niederrh. Ges. Bonn 1887. [6/6.*] MJa. 1889. I. 389—90. Ref. BRAUNS.) SAUER.

**H. Weibull**, *Über Hjelmit.* Die vorwiegend rhombische vierseitige Pyramiden bildenden Krystalle weisen die folgenden Flächen auf: $P\breve{\infty}$, $2P\breve{\infty}$, $\infty P$, $\infty P\breve{3}/2$; $a:b:c = 0{,}465 : 1 : 1{,}026$. Zus.:

| | CaO | MgO | MnO | FeO | PbO | $Y_2O_3$, $Ce_2P_2$ | $UO_2$ | $Ta_2O_5$, $Nb_2O_5$ | $WoO_3$, $SnO_2$ | $H_2O$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 6,79 | 0,45 | 2,55 | 5,02 | — | 1,65 0,40 | 2,34 | 75,66 | 2,12 | 2,23 |
| 2. | 6,19 | 0,60 | 2,21 | — | 0,21 | 2,08 | — | 72,16 3,63 | 0,91 | 1,12 2,26 |

(Geol. För. Stock. Förhandl. **9**. 371. MJa. 1889. I. 394—95. Ref. SCHEIBE.) SAUER.

**A. E. Nordenskjöld**, *Mineralogische Beiträge. Thorit*, neues Vorkommen im Glimmerschiefer von Linland (Lenesfjord, Kirchspiel Spangeroid) schwarz, rotbraun oder gelb in Krystallen der Form $\infty P$ und P in Begleitung von Alvit und Magnetit. *Alvit*, aus den Feldspatgängen von Alve bei Arendal, setzt sich zusammen aus:

| $SiO_2$ | $ZrO_2$ | $Be_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | Ceroxyde | Metallsäuren | PbO | MnO | $Y_2O_3$ | CaO | MgO | Glühverl. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 26,10 | 32,48 | 14,73 | 5,51 | 3,27 | 2,78 | 0,45 | 0,27 | 1,03 | 2,44 | 1,05 | 8,84. |

*Hydrargillit* von Langesund in monoklinen Krystallen mit Natrolith im Zirkonsyenit. Zus.: 65,90 $Al_2O_3$, 33,57 $H_2O$; 0,43 $SiO_2$ entsprechend der Formel: $Al_2O_3.3H_2O$. — *Diaspor* von Horsajöberg (Wermland). Das von IGELSTRÖM als Emfolit beschriebene Thonerdesilikat dieses Fundortes ist nach Form und Zus. Diaspor, der weingelbe Nadeln bildet und mit Rutil, Turmalin, Cyanit in einem Gemenge von Pyrophyllit und Damourit auftritt. Nach Abzug von beigemengtem Cyanit führt die Analyse zu der Formel: $Al_2O_3.H_2O$. *Eudidymit*, von Arö im Langesundfjord mit Ägirin, Analcim, Brevicit etc. auf Gängen im Zirkonsyenit, vom Vf. wiederum analysiert, besteht aus:

| $SiO_2$ | BeO | $Na_2O$ | $H_2O$ | MgO |
|---|---|---|---|---|
| 73,11 | 10,62 | 12,24 | 3,79 | Sp. |

mit der Formel: $Na_2O$, $2BeO$, $6SiO_2 + H_2O$. (Geol. Fören. Stock. Förh. **9**. 26. u. 434. MJa. 1889. I. 396—97. Ref. SCHEIBE.) SAUER.

**V. v. Zepharovich**, *Über Trona, Idrialin und Hydroxinkit.* 1. Der künstlich dargestellte Trona entspricht fast genau der Formel, auſser 0P, $\infty P\breve{\infty}$, P wurden noch beobachtet: $-3/4P\breve{\infty}$, $1/18P\breve{\infty}$, $2/13P\breve{\infty}$, $3/2P\breve{\infty}$. Optische Axenebene $\perp$ auf

dem Klinopinakoid im stumpfen Winkel $\beta$ gegen die vertikale Axe 90° 54′ geneigt. Erste Bissectrix in der b-Axe. — *Idrialin*, die Ebene der Krystallblättchen dürfte der Symmetrieebene eines monoklinen Krystalles entsprechen. — *Hydrozinkit* aus Kärnten, traubige, radialfaserige Aggregate bildend, die sich aus anisotropen, aber ‖ der Längsrichtung auslöschenden Individuen zusammensetzen. Nach Abzug geringer Beimengung von Hemimorphit und Limonit ergab sich auf 100 berechnet:

| $CO_2$ | ZnO | $H_2O$ |
|---|---|---|
| 17,50 | 72,11 | 10,39 |

die Formel: $4ZnCO_3.5(ZnHO_2)$ (?) + aq. (ZKr. **13**. 135. MJa. 1889. I. 399—401. Ref. Tenne.) Sauer.

**W. C. Brögger** und **Hellge Baeckström**, *Dahllit, ein neues Mineral von Odegarden, Bamle, Norwegen.* Dasselbe findet sich im Apatitvorkommen von Odegarden und bildet 6—8 mm dicke Krusten mit stark glänzender Oberfläche. Es ist schwach gelblich weifs, faserig, das Pulver weifs, D. 3,053, Apatithärte. Die Analyse ergab:

| CaO | FeO | $Na_2O$ | $K_2O$ | $P_2O_5$ | $CO_2$ | $H_2O$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 53,00 | 0,79 | 0,89 | 0,11 | 38,44 | 6,29 | 1,37, |

was der Formel $4(CaFeNa_2K_2)_3P_2O_8 + 2CaCO_3 + H_2O$ entspricht. (Ofversigt af Kongl. Vetenskaps Akademiens Foerhandlingar 1889. 497; ChZ. Rep. **14**. 33. 15/2.) S.

**Thede**, *Ungarischer Ozokerit.* Bei Zsibo in Ungarn kommt unter einem Deckgebirge von Sandstein Ozokerit haltiger Sand vor, der bergmännisch abgebaut und mit Dynamit gesprengt werden mufs. Das harte zu Tage geförderte Gestein wird zerkleinert und dann mit W. von etwa 10° durchgeschüttelt, wodurch der Ozokerit, ein dunkelbraunes, weiches, klebriges und beim Erhitzen aromatisch riechendes Erdwachs, aus dem Kiese ausgewaschen wird und auf dem W. schwimmt. Der F. des Ozokerits liegt bei 44—45°. Vf. hat denselben nach der von Lach (**86**. 238) angegebenen Methode u. nach der in der Technik üblichen Methode der empyreumatischen Analyse untersucht. Das Resultat der letzteren war übereinstimmend mit dem Ergebnisse im Grofsbetrieb, nach welchem neben 88% Destillat (Öl und Paraffinmasse) nur 2,7% W., 8,6% Koks und 0,7% Gas erhalten werden. Die weitere Zerlegung des Destillats in Paraffin und Leuchtöle ergab nun im Vergleich mit dem Braunkohlenteer folgende Resultate. Die Ausbeute an Paraffinmasse von 60%, resp. 45,4% Preískuchen aus dem ungarischen Ozokerit steht einer solchen von 50% Paraffinmasse, resp. 25—30% Preískuchen aus dem Braunkohlenteer gegenüber, würde also auf den ersten Blick sehr zu Gunsten des Ozokerits sprechen. Auch die Ausbeute an Leuchtölen ist bei dem Ozokerit gröfser als bei dem Braunkohlenteer. Ersterer liefert gegen 27% gute Leuchtöle, während man bei den heutigen schweren Braunkohlenteeren höchstens auf 20—25% Leuchtgas kommt. Dagegen ersetzt die Qualität unserer Braunkohlenteerprodukte reichlich die prozentische Mehrausbeute des Ozokerits. Während der ungarische Ozokerit nach mehrmaliger Reinigung ein Paraffin liefert, welches bei 51° schm., oder nach häufigerer Reinigung allenfalls bei 54°, dadurch aber wieder gröfsere Verluste durch Benzinverbrauch und Arbeitslöhne nach sich zieht, giebt unser Braunkohlenteer Paraffin bis zum F. 59—60°. Während ferner die gut gereinigten Öle des Ozokerits eine Maximalkerzenstärke von 10 ergaben, liefert der Braunkohlenteer Leuchtöle von 12—18 Kerzenstärke. Somit ergiebt sich trotz der quantitativ gröfseren Ausbeute an brauchbaren Produkten aus dem Ozokerit dennoch ein weit gröfserer Nutzen aus dem Braunkohlenteer, weil die Produkte desselben besser sind und dementsprechend höher bezahlt werden. (PCH. **31**. 81—85. 13/3.) Sachsse.

**F. A. Genth**, *Lansfordit, ein neues Mineral.* Das von M. Stackhouse und F. Keeley entdeckte Mineral bildet Stalaktiten in einer Kohlengrube zu Lansford, bei Tamaqua, Schuylkill County, Pennsylvanien. Die bis zu 20 mm langen, am Ende 5 mm, an der Basis 10 mm breiten Stalaktiten sind vom Ansehen des Paraffins, be-

sitzen durch die ganze Masse eine krystallinische Struktur und zeigen am Ende prismatische Flächen. STACKHOUSE lieferte eine Partialanalyse ($H_2O + CO_2$ = 76,40%. MgO = 23,60%, D. 1,54). Die ausführliche, von KEELY ausgeführte Analyse (Nr. 1) führt zu der Formel $3MgCO_3.Mg(OH)_2 + 21H_2O$ (Nr. 2):

| | $H_2O^1$ | $H_2O^2$ | $H_2O^3$ | $H_2O^4$ | $CO_2$ | MgO | Summe | D. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 26,33 | 12,31 | 9,76 | 9,39 | 18,90 | 23,18 | 99,87 | 1,692 |
| 2. | | 57,56 | | | 19,19 | 23,25 | 100 | — |

[1] Über $H_2SO_4$. [2] Bei 110°. [3] Bei 185°. [4] Bei Rotglut.

(ZKr. **14**. 255—56. 31/3. 88. Philadelphia.) NIES.

**F. A. Genth** und **S. L. Penfield**, *Über Lansfordit, Nesquehonit, ein neues Mineral, und Pseudomorphosen von Nesquehonit nach Lansfordit.* (Mit einer Tafel.) Im weiteren Verlauf der Unterss. des Lansfordits (vorst. Ref.) stellte sich heraus, daſs die Stalaktiten, sowohl an ihrem Vorkommensort, als welcher, genauer wie früher, Nesquehoning, 6,5 km von Lansford entfernt, angegeben wird, als auch in der Sammlung sich ausnahmslos zersetzt hatten und jetzt aus einer wesentlich anderen Substanz bestehen, als früher. Von der neuen Substanz, welche *Nesquehonit* genannt wird, kommen mitunter Gruppen radial gestellter prismatischer Krystalle am Fuſsende der Stalaktiten vor. Die krystallographische Unters. der übrigens nur annähernd meſsbaren Krystalle ergab ein rhombisches System mit den Elementen a : b : c = 0,645 : 1 : 0,4568; an Formen wurden 001, 010, 110 und 011 beobachtet. D. wurde vermittels der THOULET'schen Lsg. zu 1,83 in A. zu 1,852 bestimmt. Die unten gegebene Analyse führt zu der Formel $MgCO_3.3H_2O$. Dieses Salz wird auch künstlich erhalten als Auskrystallisierungsprodukt aus einer Lsg. von Magnesiumcarbonat in kohlensäurehaltigem W. Messungen an solchen künstlichen Krystallen ergaben einen zwischen 64° 30′ und 68° 45′ schwankenden Säulenwinkel, die best entwickelten 66°, während die oben für Lansfordit gegebenen Elemente zu 65° 36′ führen. — Die Stalaktiten, von deren eigentümlicher Verquickung mit krystallographisch ausdeutbaren Flächen an den Enden eine Reihe von Abbildungen Zeugnis ablegen, sind, wie schon bemerkt, teils gänzlich, teils, wie die weiter unten gegebene Analyse zeigt, partiell zu Nesquehonit umgewandelter Lansfordit, dessen Krystallform also auch nur an diesen Pseudomorphosen studiert werden kann, ein Verhältnis, welches auch die Erklärung für die sehr differenten Messungsresultate an 13 Krystallen ergiebt. Die besten Messungen führen zu den triklinen Elementen a : b : c = 0,5493 : 1 : 0,5655; bc = 95° 22′; ac = 100° 15′; ab = 92° 28′. — Nach diesen Unterss. würden jetzt von W. enthaltenden Magnesiumcarbonaten bekannt sein:

| | |
|---|---|
| Hydromagnesit | $3MgCO_3.Mg(OH)_2.3H_2O$, |
| Lansfordit | $3MgCO_3.Mg(OH)_2.21H_2O$, |
| Hydrogiobertit | $MgCO_3.Mg(OH)_2.2H_2O = Mg_2CO_4.3H_2O$, |
| Nesquehonit | $MgCO_3.3H_2O$. |

1. *Nesquehonit.* — 2. Werte der Formel $MgCO_3.3H_2O$. — 3. Teilweise zu *Nesquehonit* umgewandelter *Lansfordit.*

| | $CO_2$ | MgO | $H_2O$ | Summe |
|---|---|---|---|---|
| 1. | 30,22 | 29,22 | 40,32 | 99,76 |
| 2. | 31,38 | 28,99 | 39,13 | 100 |
| 3. | 28,85 | 28,23 | 42,92 | 100. |

(Sil. [3.] **39**. 121—37. 1/2. [Dez. 89.] Philadelphia und New-Haven.) NIES.

## Analytische Chemie.

**Edmund L. Neugebauer**, *Über das Härterwerden erweichter Wässer, wenn dieselben mit dem Niederschlage lange Zeit in Berührung bleiben.* Vf. hat an der Hand quantitativer Versuche das früher schon bekannte Härterwerden erweichten W.

eingehend studiert und gefunden, dafs das mittels CaO und $Na_2CO_3$ erweichte W. ganz vorwiegend auf Kosten der im Nd. befindlichen basisch kohlensauren Magnesia härter wird, während der Kalkgehalt eine viel unbedeutendere Zunahme erfährt. Frisch gefälltes $CaCO_3$ nimmt weit weniger $CO_2$ aus der Luft auf als $MgCO_3$ und $Mg(OH)_2$. Vf. ist der Ansicht, dafs geringe Mengen unzersetzter Soda, welche bekanntlich ziemlich begierig $CO_2$ anzieht, die Rolle eines $CO_2$-Überträgers spielen und dadurch gebildetes $MgCO_3$, bezw. Magnesiumbicarbonat in Lsg. geht. Versuche mit $Mg(NO_3)_2$ und $Na_2CO_3$, bezw. NaOH haben diese Ansicht sehr wahrscheinlich gemacht. (ZAng. 1890. 103—4. Warschau.) HEFELMANN.

**Mark Powers**, *Über die Zersetzung organischer Substanz im Wasser.* Versuche über die Abspaltung von $NH_3$ aus verschiedenen N-haltigen Substanzen im W. beim Kochen mit alk. Permanganatlsg. ergaben, dafs Harnstoff Eiweifs und einige andere Verbb. bei verlängertem Kochen mit der Lsg. fast ihren gesamten N in Form von $NH_3$ abgeben. Die bei der ersten Destillation gefundene Menge Albuminoid. — $NH_3$ steht in keinem festen Verhältnis zur Gesamtmenge des abspaltbaren $NH_3$, sie schwankt von 35 bis über 50 %. Erst nach Sammlung von 16 Destillaten zu 50 ccm (nach der WANKLYN'schen Methode) wurden 90—95 % des Gesamt-N von Eiweifs in Form von $NH_3$ erhalten. Die Hauptzersetzungsprodd. des Eiweifs bei der Fäulnis geben ihren N leichter in Form von $NH_3$ ab, als das frische Eiweifs. Harnstoff wird erst nach sehr langem Kochen mit alk. Permanganatlsg. vollständig zers. und nicht schneller als beim Kochen mit blofsem W. Bei Hippursäure geht in die letzten Destillate mehr $NH_3$ über als in die ersten. Bei 10 Minuten langem Kochen mit Permanganat in alk. Lsg. (nach SCHULZE) oder in saurer (nach KUBEL) variiert die Menge des verbrauchten O innerhalb weiter Grenzen. Viele der in Frage kommenden Stoffe, wie die Kohlehydrate, Skatol, Indol u. a. verbrauchen 50—90 % der theoretischen Menge, andere wie Leucin, Tyrosin, Asparagin reducieren nicht viel mehr als $^1/_{10}$ des zur vollkommenen Oxydation nötigen Permanganats. Die nach beiden Methoden erhaltenen Zahlen sind in den meisten Fällen annähernd gleich hoch, doch ist die Methode KUBEL's als die einfachere vorzuziehen. (JACh. **3**. Oktbr. 89; ChN. **61**. 77—79 u. 89—90.) BODLÄNDER.

**C. Mann**, *Über schnelle Erkennung und Bestimmung eines Chlorgehaltes in Rhodanalkalien.* Wird ein Rhodanalkalimetall mit $CuO_4$-Lsg. gemischt u. $H_2S$ eingeleitet, so fällt anfangs nur weifses Cu-Rhodanür und erst durch längere Einw. von $H_2S$ wird dieses in Schwefelkupfer umgewandelt; fügt man nun, sobald die Fl. braun wird, unter Abschluſs des $H_2S$-Stromes eine entsprechende Menge neuer Cu-Lsg. hinzu, um den freien $H_2S$ völlig zu binden u. allenfalls frei gewordene Rhodanwasserstoffsäure wieder niederzuschlagen, so zeigt das Filtrat keine Rhodanrk. mehr. Das Gemenge von Rhodan- und Schwefelkupfer läfst sich sehr schnell und klar filtrieren; im Filtrate weist man Cl qualitativ mit $AgNO_3$ nach. Zur quantitativen Bestimmung reichen 5 g Rhodansalz aus, und diese benötigen in allen Fällen 20 g reinen Kupfervitriol, welcher zweckentsprechender schon gleich als Lsg. (20 g : 100 g W.) in gröfseren Mengen in Vorrat zu halten sind. Beide Salze, in 110 ccm kalten W. gel., werden zusammengegossen, $H_2S$ eingeleitet u. dann 8 g Kupfervitriol in 40 ccm W. zugesetzt, tüchtig umgerührt und der Nd. abfiltriert. Im Filtrat wird das Cl als AgCl nach bekannten Regeln bestimmt. (ZA. **28**. 668—69.) HEFELMANN.

**R. v. Pfungen**, *Beiträge zur Bestimmung der Salzsäure im Mageninhalte.* Die Prüfung des Magenfiltrates durch Neutralisieren mit Cinchonin, Extraktion des Abdampfrückstandes mit Chlf. und Titrieren des Chlors vom Chlf.-Extrakt (CAHN und MERING) zeigt nicht blofs freie HCl, sondern auch an organischen Substanzen, bezw. an Phosphat gebundene HCl an. Es ist also nicht nur das Magenfiltrat, sondern der Gesamtmageninhalt zu prüfen. Die CAHN-MERING'sche Methode giebt bei Fleisch und Semmel gröfsere Verluste bei der Bestimmung der zu diesen Nahrungsmitteln

gemischten HCl, als die einfache Titration. Dagegen führt letztere zu weit gröfseren Fehlern hinsichtlich der Überschätzung der zugefügten HCl, wenn die mit den Speisen zugeführte Acidität nicht in Rechnung gebracht wird. Die Entfernung der flüchtigen Säuren durch Dest. u. die Ausschüttelung der Milchsäure mit Ä. (die beiden ersten Operationen der CAHN-MERING'schen Methode) bewirken keine in Betracht kommende Korrektion dieser mit Speisen eingeführten Acidität, somit beruht der Hauptanteil der letzteren auf Ggw. saurer Salze oder von anderen sauren, nicht flüchtigen und nicht in Ä. l. Bestandteilen. Viele Nahrungsmittel (Fleisch, Semmel, Milch) binden freie HCl, so dafs recht beträchtliche HCl-Mengen zugesetzt werden müssen, ehe selbst mittels GÜNZBURG's Reagens freie HCl nachzuweisen ist. Dieselbe Eigenschaft besitzen chemisch rein dargestellte Eiweifskörper (Hühnereiweifs, Serumeiweifs), Fibrin, Pepton und basisches Calciumphosphat, endlich menschliches Blut. Aufser dieser lockeren Bindung von HCl, wodurch nur die Quellung und Lsg. zugefügter Fibrinflocken und das Auftreten der Rk. mit GÜNZBURG's Reagens verhindert wurde, während hohe Acidität für die Titration mit Laugen bestehen bleibt, wirken manche Speisen auch neutralisierend, am intensivsten Milch u. Eiereiweifs. (Wien. klin. W. 1889. Nr. 6; Cm. **28**. 52—53. 25/1.) PROSKAUER.

**J. Raulin**, *Bestimmung des Kalis und des Humus in Ackererden*. Das Verfahren zur Bestimmung des Kalis beruht auf der sehr geringen Löslichkeit des K-Phosphormolybdats in wss. Fll., während die Phosphormolybdate von Natron, Magnesia, Kalk, Eisen u. Thonerde mehr oder weniger l. sind. Zur Bestimmung des Humus empfiehlt Vf. das von SMITH (**87**. 466) angegebene Verfahren mit geringen Modifikationen. (Cr. **110**. 289—90. [10/2.*].) SACHSSE.

**J. A. Wilson**, *Bestimmung von Chromat und Dichromat in einem Gemische*. Das Verfahren beruht darauf, dafs Lakmoïd gegen Dichromat neutral und gegen Chromat alk. reagiert. Die Lsg. wird einfach mit $\frac{n}{2}$-Schwefelsäure titriert, bis Papier, welches mit neutraler Lakmoïdlsg. gefärbt ist, schwache Rötung zeigt. Eine zweite Methode beruht darauf, dafs die an Ä. übertragbare blaue Farbe des Chromheptaoxyds erst auftritt, wenn ein geringer Überschufs an Schwefelsäure vorhanden ist. Man l. 5 g der Substanz in ungefähr 50 ccm W. u. versetzt mit 3 ccm Wasserstoffsuperoxyd, dessen Acidität sehr schwach sein mufs, anderenfalls ist letztere zu bestimmen und in Rechnung zu bringen. Sodann überschichtet man wenige ccm hoch mit Ä. Die Spitze der Bürette mufs lang sein und durch einen Kautschukstopfen gehen, der das Gefäfs, in welchem sich das Gemisch befindet, lose schliefst. Man giebt nun unter Schütteln Normalschwefelsäure zu, bis die Ätherschicht die bekannte blaue Farbe annimmt. Die Resultate fallen etwas zu hoch aus, genügen aber für alle praktischen Zwecke. In einem Gemische von 2,508 g K-chromat und 1,034 K-dichromat fand Vf. mittels dieser Methode 2,527 g des ersteren. (The Chem. Trade Journ. **6**. 92; ChZ. Rep. **14**. 39. 22/2.) SACHSSE.

**George Tate**. *Die Bestimmung kleiner Mengen Gold*. Zur näheren Begründung der von ihm (**90**. I. 444) empfohlenen Bestimmungsart hat Verf. Versuche gemacht, die bei den einzelnen Operationen eintreten. Bei der Trennung kleiner Mengen Gold von Silber durch Erhitzen mit $HNO_3$ entstehen Fehler, die teils durch mechanischen Verlust beim Dekantieren der Silberlsg. und der Waschwässer, teils dadurch bedingt sind, dafs sich in Ggw. von Silber kleine Mengen Gold lösen. Bei der Trennung von 0,06 mg Gold von Silber entsteht ein durchschnittlicher Verlust von 5 %; der Verlust beträgt 10—20 % bei der Trennung von 0,006 mg Gold. Je mehr Silber vom Gold zu trennen ist, um so gröfser ist der Verlust. Beim Abtreiben der Bleilegierung entstehen fast gar keine Verluste; als in drei Fällen je 0,1 mg Gold mit 15 g Blei legiert wurde, das eine Spur Silber enthielt, u. die Legierungen abgetrieben wurden nach Zusatz von bezw. 0,5 g Kupfer, 0,5 g Antimon und 2 g Kupfer wurden wieder-

erhalten 0,098, 0,111 und 0,097 mg Gold. Es wurde in weiteren Versuchen gezeigt, dafs auch bei Extraction von sehr geringen Mengen Gold aus Silicaten nach des Vf.'s Methode vergleichsweise geringe Verluste entstehen. Gewogene Mengen eines reichen Erzes mit bekanntem Gehalt an Gold wurden mit goldfreiem Sand und ähnlichen Materialien vermischt und Teile der Mischung wurden untersucht. Als auf diese Weise je 0,084 mg Gold vermischt wurden mit 15—60 g Silikaten, die aufserdem noch Arsen, Antimon, Zink, Kupfer, Schwefel enthielten, variierten die Mengen wiedergefundenen Goldes von 0,060—0,103 mg.

Die Methode der Messung des Goldregulus unter dem Mikroskop ist demnach zur Prüfung sehr armer Erze gut geeignet u. macht insbesondere geologische Unters. über den Gehalt der Nachbargesteine von Goldadern u. Lagern möglich. (ChN. **61**. 67—70. Liverpool.) BODLÄNDER.

## Patente.

**A. G. Fell**, New-York. *Darstellung einer neuen weifsen Bleifarbe (Bleisubsulfit).* Durch kontinuierlich abwechselnde Behandlung von Bleigranalien oder Bleischwamm mit verd. Essigsäure und Luft wird eine Lsg. von basischem Bleiacetat von ungefähr 15—20° B. hergestellt. Aus dieser wird, durch Hindurchtreiben von schwefliger Säure, Bleisulfit gefällt, welches, nach dem Abfiltrieren und Auswaschen, mit Wasserdampf behandelt wird. Durch diese letztere Behandlung werden zunächst alle Reste freier Säure verjagt, aufserdem wird aber auch noch ein Teil der chemisch gebundenen schwefligen Säure ausgetrieben, so dafs ein Subsulfit hinterbleibt, welches als weifse Farbe von grofser Deckkraft und Beständigkeit verwendet wird. (Pbl. **11**. 58. DRP. 50134. 15/1. 89.)

## Notizen.

**J. M. Eder**, Wien, *Über die Fortschritte der Photographie und der photomechanischen Druckverfahren.* (D. **274**. 31—44.)

**Watson Smith**, *Verschiedenheit der bei der Destillation verschiedener Gaskohlen entstehenden Produkte.* (JSI. **8**. 850—54; London. Sektion. 2/12. 89.)

**Nekrolog** *für C. A. Ashburner, amerikanischen Geologen.* (Sil. [3.] **39**. 166. 1./2.)

**A. Dick**, *Eine neue Form des Mikroskops.* Es handelt sich um ein Polarisationsmikroskop zur Unters. sehr kleiner Krystalle. (MMag. 160—63. 1./3. 89. 13./10. 88.*)

**M. Märcker** und **A. v. Dunker**, *10. Bericht über die Ergebnisse der unter der Leitung der agrikultur-chemischen Versuchsstation Halle a/S. ausgeführten Anbauversuche mit verschiedenen Zuckerrübenspielarten.* (NZRb. **23**. 281.)

**A. Nowoczek**, *8. Bericht über die Resultate der im Jahre 1889 an der landw. Mittelschule zu Kaaden in Böhmen ausgeführten Kulturversuche mit verschiedenen Rübenvarietäten.* (ÖU. **18**. 575—79.)

**E. Meissl**, *Untersuchungen über die Nährstoffverluste und -veränderungen bei der Bereitung von süfsem Pressfutter, insbesondere aus Grünmais.* (ÖU. **18**. 580 bis 593.)

**V. Goldschmidt**, *Projektion auf eine andere als die normale Fläche.* Mit zehn Holzschnitten. (ZKr. **17**. 191—98. 25/10. 89. Heidelberg.)

Schlufs der Redaktion: den 4. März 1890.

Chemisches Central-Blatt.

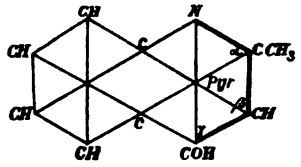
1890 Band I. No. 13. 26. März.

# Übersichten.

## Organische Chemie.

**Über die Konstitution des Benzols**, von V. WACHTER. (Fortsetzung.) Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, erklärt SWORN (PMg. 175. 451) die Bildung von o- und p-Dibrombenzol in einer Reihe von Schemata. — Nimmt man an, daſs die p-Bindungen vergleichsweise schwach sind und gelöst werden, so sind die Thatsachen, welche von A. K. MILLER (JCS. 1887. 214) vorgebracht wurden, nach SWORN nicht mehr unvereinbar mit den Formeln THOMSEN's, dessen Ansicht dahin geht, daſs die p-Bindungen die beständigsten sind, und daſs die Additionsverbb. durch Trennung einer oder mehrerer abwechselnder peripherischer Bindungen hervorgebracht werden. SWORN unterscheidet drei Arten von einfachen Bindungen zwischen zwei Kohlenstoffatomen, nämlich o-, p- und paraffinoide Bindungen, worunter nur eine verschiedene Entfernung zwischen den Atomen angenommen wird. o-Kohlenstoffatome sind einander näher als zwei in einer Reihenfolge befindliche Kohlenstoffatome einer paraffinoiden Kette, und diese wieder näher als p-Kohlenstoffatome. Die Stärke der chemischen Affinität steht im umgekehrten Verhältnis zur Entfernung zwischen den Atomen, woraus eine Erklärung der Beständigkeit des aromatischen Kerns und der Bildung der Additionsprodd. des Benzols, Pyridins etc. geschöpft werden kann. Hinsichtlich der doppelten und dreifachen Bindungen sei hier erwähnt, daſs es nach ARMSTRONG (JCS. 1888) eine falsche Darst. der Thatsachen ist, wenn man nach dem von VAN'T HOFF eingeführten symbolischen System annimmt, daſs eine doppelte Bindung genau zwei einfachen, und eine dreifache Bindung genau drei einfachen entspreche. Die Unbeständigkeit ungesättigter Verbb. hängt nach SWORN davon ab, daſs die Affinitätskräfte zwischen zwei doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen sich nicht in der geraden Verbindungslinie, sondern um eine Ecke herum äuſsern, so daſs ihr Wirkungswert entsprechend den Gesetzen der Resultanten der Kräfte geschwächt wird. — Die Behauptung, THOMSEN's Formel sei unmöglich, da sie ein System von Atomen vorstellt, welche unmöglich im Gleichgewicht sein könnten, schlieſst die Annahme ein, daſs die Kräfte, welche die Atome zusammenhalten, nur in den Richtungen ab, bc, cd, de, ef, fa, (der Reihe nach), und in der Richtung ad, be und cf wirken, was gegen das dritte NEWTON'sche Bewegungsgesetz verstöſst. Jedes Atom leistet gegen das Eindringen eines anderen Atoms in seine Sphäre Widerstand, welcher Molekularwiderstand sich beim Zusammenpressen von Fll. zeigt. Dieses erklärt SWORN dadurch, daſs ein Modell von THOMSEN's Symbol fest zusammengehalten wird, wenn es aus sechs gleichen Kugeln konstruiert ist, deren Mittelpunkte durch beugbare, aber nicht dehnbare Stricke ab, bc, cd, de, ef, fa, ad, be und ef in der Weise verbunden sind, daſs die Stricke ab bis fa inklusive so lang wie die Durchmesser der Kugeln sind, während ad, bc u. cf die Länge: Durchmesser $\times \sqrt{2}$ besitzen. Nur eine solche Voraussetzung der Aktionssphären der Kohlenstoffatome im Benzol steht mit der Ansicht im Einklange, daſs die Atome sich so weit als möglich einander nähern. Werden die längeren Verbindungsstricke abgeschnitten, so ist es möglich, das Modell so zu öffnen, daſs die Mittelpunkte der Kugeln die

Eckpunkte einer hexagonalen Fläche bilden. — Nach den Eigenschaften des Coniins und den Unterss. von KNORR u. ANTRICK, welche durch direkte Synthese das Vorhandensein einer o-Bindung zwischen dem Stickstoff- und den $\alpha_1$-, $\beta_1$- u. $\gamma_1$-Kohlenstoffatomen im Pyridinkern des $\gamma$-Oxychinaldins nachgewiesen haben, ergiebt sich nach dem Typus der THOMSEN'schen Formel für letzteren Körper folgende Konstitution:



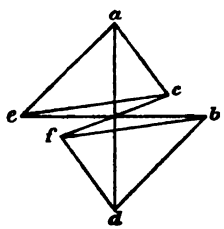

. . . . . ($\alpha$) Pyr.

. . . . . ($\beta$) Pyr.

. . . . . ($\gamma$) Pyr.

Die bewiesenen o-Bindungen dick ausgezogen (nach SWORN). So lassen sich auch die konjugierten Verbb. des Bzl. (z. B. Naphtalin, Phenanthren, Fluoren) mittels der THOMSEN'schen Formel leicht erklären. Hinsichtlich der Versuche von SCHIFF (A. **220**. 303), LOSSEN (A. **225**. 119), HORSTMANN (s. o.), BRÜHL (s. o.) u. a. Forschern, die Konstitution des Benzols aus dessen physikalischen Konstanten zu erklären, bemerkt SWORN, daſs diese Forscher nur das Vorhandensein von paraffinoiden und olefinoiden Bindungen annehmen und zu widersprechenden Resultaten kommen; auſserdem gründen sich diese Versuche auf Gesetze (KOPP), deren allgemeine Anwendung durch mehrere Unterss. in Frage gestellt ist. Gewiſs ist, daſs die in den aromatischen Verbb. vorhandenen Bindungen nicht direkt mit jenen der Fettkörper verglichen werden können, weshalb es unmöglich ist, von Beweisen Gebrauch zu machen, welche sich auf Messungen des spezifischen Volums, der Refraktionsindices und auf thermochemische Zahlen gründen, solange nicht der quantitative Zusammenhang derselben gefunden worden ist.

5. *R. Meyer's oktaëdrische Formel.* In diesem auf Grund der Annahme einer symmetrischen Form des Bzl. vorgeschlagenen Symbol (B. **15**. 1823) befinden sich die Kohlenstoffatome wie bei der THOMSEN'schen Formel ebenfalls in den Ecken eines regelmäſsigen Oktaëders, und sind sich beide Formeln einander komplementär, so daſs die o-Verbb. der einen und die m-Verbb. der anderen zusammen ein vollständiges Oktaëder bilden (s. o.). Das R. MEYER'sche Symbol ist eine Modifikation der LADENBURG'schen Prismenformel, und ergiebt sich für dasselbe folgende Gestalt:



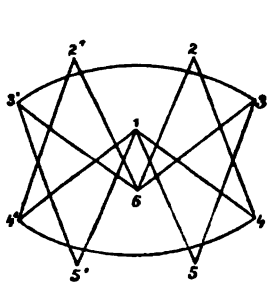

*a,b* etc. = ortho (1—2)

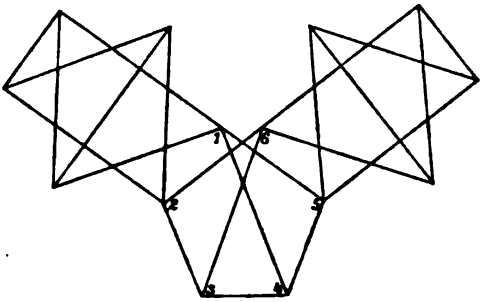
*a,c* etc. = meta (1—3)

*a,d* etc. = para (1—4).

In der oktaëdrischen Formel des Benzols wird ein Wasserstoffatom an der einen Seite einer Ebene durch ein Kohlenstoffatom *a* senkrecht zu *ad* angezogen. An der anderen Seite dieser Ebene befindet sich ein System von fünf Kohlenstoff- und fünf Wasserstoffatomen, durch welche Ungleichheit die Valenzen des Kohlenstoffatoms *a* unsymmetrisch gerichtet werden, und gilt das gleiche von den anderen fünf Kohlenstoffatomen. — Die Richtungen der Valenzen irgend eines Kohlenstoffatoms werden nicht durch die Symmetrie des ganzen Moleküls um das Zentrum herum bestimmt, sondern durch die Stellung und Art der Verbindung des Restes des Moleküls um das Atom herum. Daher werden die Valenzrichtungen nur dann vollkommen sym-

metrisch zu einander sein, wenn die mit dem Kohlenstoffatom verbundenen Atome oder Gruppen genau ähnlich sind (SWORN). — Will man mittels des R. MEYER'schen Symbols die konjugierten Verbb. konstruieren, so ergiebt sich, daſs in der Naphtalinformel die unwahrscheinliche Annahme gemacht werden muſs, daſs die Atome 3 und 3', 4 und 4' direkt miteinander verbunden sind, und daſs überhaupt eine Phenanthrenformel entsprechend der THOMSEN'schen Formel nicht hergestellt werden kann, wie folgende Schemata zeigen:

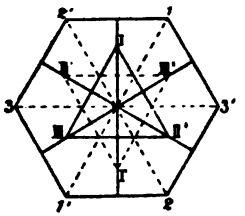


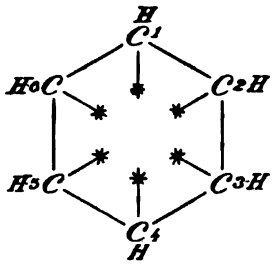

Naphtalin (nach SWORN)

6. *F. Herrmann's Orientierungsfigur.* Es wird für das Hexamethylen als Figur das reguläre Hexaëder angenommen, wobei die Kohlenstoffatome I, II, III, I', II', III' in den Mittelpunkten der Flächen und die Wasserstoffatome in der Mitte der Kanten gedacht werden (**88.** 1061. Fig. 123). Die Wasserstoffatome sind gleichwertig und werden in zwei verschiedene Gruppen geteilt. Werden nun zwei Wasserstoffatome einer und derselben Gruppe oder zwei Wasserstoffatome aus beiden Gruppen in p-Stellung durch die Carboxylgruppe vertreten, so entsteht die fumaroïde oder maleïnoïde Form der Hexahydroterephtalsäure (s. u.). Durch Hinwegfall eines der beiden sechszähligen Systeme entsteht die Orientierungsform für Bzl., und zwar am wahrscheinlichsten die oben gegebene (**88.** 1061. Fig. 126). Bei der Projektion der Kohlenstoffatome auf die Ebene der Wasserstoffatome erhält man folgende Konfiguration mit drei durch die ausgezogenen Linien angedeuteten Symmetrieebenen, so daſs die Symmetrie beim Eintreten zweier verschiedenartiger Substituenten verschwindet (I):

I.




II.

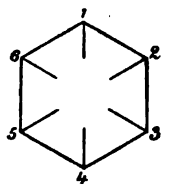



Die Orientierungsfigur des Bzl. Fig. 126 trägt allen Isomerieverhältnissen der Benzolderivate vollständig Rechnung.

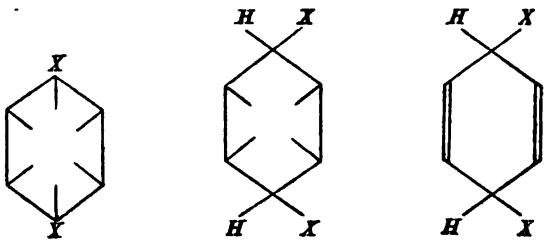
7. *Lothar Meyer's Benzolformel mit freien Verwandtschaften* (Mod. Theorien d. Chem. p. 268). Unter der Annahme ringförmiger Verkettung mit je einer freien Affinität an jedem Kohlenstoffatome ergiebt sich für das Bzl. obige Konstitution (II). Nach dieser Schablone erklärt sich sehr einfach die Existenz von höchstens je drei isomeren Prodd. der Substitution von zwei Atomen anderer Art für zwei Atomen

Wasserstoff. Gesetzt, es sei das H an $C^1$ ersetzt, so kann das zweite zu substituierende Atom an fünf verschiedene C treten. Von diesen sind aber zwei, nämlich $C_2$ und $C_6$ mit $C_1$ in unmittelbarer Verb.; ein an sie tretendes Atom befindet sich also zu dem an $C_1$ gebundenen in derselben relativen Lage, folglich werden beide Substitutionsprodukte identisch sein. Das gleiche gilt von den an $C_3$ und $C_5$ gebundenen Atomen, während das an $C_4$ eine besondere Stellung einnimmt. Ferner erklärt diese Formel die Thatsache, daſs sich mit dem Bzl. sehr leicht noch sechs Chlor- oder Bromatome zu Benzolhexachlorid, $C_6H_6Cl_6$, oder Benzolhexabromid, $C_6H_6Br_6$, verbinden; nicht genügt aber dieselbe dem optischen, bezw. thermischen Verhalten (s. o.) des Benzols.

8. *A. v. Baeyer's zentrische Formel.* Von dem Gedanken ausgehend, daſs die Lsg. der Frage der Konstitution des Bzl. durch das Studium der Umwandlung von Verbb. der Grubengasreihe in solche der Benzolreihe oder umgekehrt erzielt werden könne, zeigte zunächst BAEYER, daſs der von F. HERRMANN aus Succinylobernsteinsäureester erhaltene Chinonhydrodicarbonsäureester mit dem Dioxyterephtalsäureester identisch ist, und daſs letzterer in Terephtalsäure umgewandelt werden kann. Da infolge der leichten Zersetzbarkeit der Succinylobernsteinsäure ein ausgedehntes Studium derselben schwierig war, befaſste sich BAEYER eingehend mit den Reduktionsprodukten der Terephtalsäure, von welchen zehn, somit nach BAEYER alle theoretisch möglichen, dargestellt und beschrieben wurden (**88**. 713, 740, 779, 831; **89**. 31). Diese zeigen genau das Verhalten der gesättigten und ungesättigten Säuren der Fettreihe. Die ungesättigten Hydroterephtalsäuren enthalten auſser den einfachen nur doppelte Bindungen, sie gehören zu den Fettkörpern, ihre Isomerien sind teils durch relative geometrische Isomerie bedingt. Da sich die Terephtalsäure gegenüber Brom und Bromwasserstoff wie eine gesättigte Verb. verhält, und da ferner BAEYER zuerst für die $\Delta^{1,4}$ Dihydroterephtalsäure eine unrichtige Struktur (früher $\Delta^{1,6}$ Säure) angenommen hatte, so erschien die KEKULÉ'sche Formel als unrichtig und gab BAEYER die sogenannte zentrische Formel:

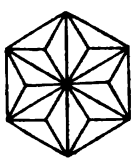



Nach dieser Formel enthält das Bzl. einen Ring von sechs Kohlenstoffatomen, von welchen je eine Valenz nach dem Mittelpunkt des Ringes gerichtet ist. Diese Valenzen paralysieren sich gegenseitig. Sie werden fester gehalten, als es bei den doppelten Bindungen der Fall ist, da sie nicht von Permanganat angegriffen werden; sie sind aber wiederum weniger fest als die einfachen Bindungen, da Terephtalsäure mittels Natriumamalgam reduziert wird. $\Delta_1$ bedeutet eine doppelte Bindung zwischen dem ersten und zweiten Kohlenstoffatom. $\Gamma^{cis}$ u. $\Gamma^{cistrans}$ drückt die relative geometrische Isomerie aus, bei welcher einmal beide Carboxyle auf der einen Seite, das andere Mal diesseits und jenseits der Ringebene sich befinden (**89**. 31). Die zentrische Formel erklärt ohne weiteres den Vorgang der Bildung der $\Delta^{2,5}$ Dihydrosäure aus der Terephtalsäure:

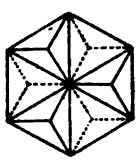


Ebenfalls leicht läfst sich die Bildung der $\Delta^{2,5}$ Dihydrosäure aus der Terephtalsäure nach der KEKULÉ'schen Formel erklären, deren doppelte Bindungen infolge der Beobachtung, dafs Stilben von Permanganat in der Kälte momentan, Phenanthren dagegen nicht oxydiert wird, gestattet erscheinen (s. o.). Überhaupt erblickt v. BAEYER hinsichtlich der KEKULÉ'schen Formel in der zentrischen keinen besseren Ausdruck für die bei der Red. der Terephtalsäure beobachteten Thatsachen. Für die Annahme, dafs im Bzl. gewisse besondere Bindungen der Kohlenstoffatome vorhanden sind, welche weder der einfachen, noch der doppelten Bindung der Fettreihe in jeder Hinsicht gleich sind, spricht nach A. HORSTMANN (**88**. 1115) die Verbrennungswärme des Bzl., indem, wenn beim Übergang von Hexan in Bzl. eine einfache und drei doppelte Bindungen (KEKULÉ) geschlossen würden, die Verbrennungswärme um 54 + 3.36 = 162 Cal. vermindert werden müfste, während die Verminderung aber 212 Cal. beträgt. Nach A. LADENBURG (**88**. 1094) fällt die BAEYER'sche Formel mit der Diagonalformel zusammen, indem die zentralen Valenzen nicht frei sein können, sondern sich binden müssen, da die einander gegenüberstehenden Kohlenstoffatome gleiche, aber entgegengesetzt gerichtete Kräfte ausüben. Auch AD. CLAUS wirft v. BAEYER vor (**88**. 1028), dafs letzterer Forscher im Grunde genommen die Diagonalformel vor Augen habe, verwahrt sich dagegen gegen die Annahme, als ob seine Vorstellung mit der BAEYER's identisch wäre, solange BAEYER davon redet, dafs die sechs Kohlenstoffvalenzen sich sättigen, ohne dadurch Verkettungen zu bewirken (**89**. 362). — Sind die nach der Mitte gerichteten Valenzen in gewissem Sinne geschützt und die p-Kohlenstoffatome nicht direkt miteinander verbunden, so wird es nach SWORN schwierig, die Konstitution der Pyrene darzustellen, wenn man nicht die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs aufgeben will. Die Formel würde aus zwei verschiedenen Teilen bestehen, die dann als molekulare Wesen ($C_2$ und $C_{14}H_{10}$) existieren sollten — eine Annahme, welche allem, was wir von den Pyrenen wissen, entgegen ist.

9. *Zentrische Formel von J. E. Marsh* (**89**. 70). Es lassen sich nach MARSH elf geometrisch verschiedene Formeln auf Grund der BAEYER'schen zentrischen Formel für das Bzl. konstruieren, von welchen als die wahrscheinlichsten zwei (s. u.) erscheinen. Da keine Isomere des Bzl. bekannt sind, so erfüllt möglicherweise das Bzl. die Bedingungen aller elf Formeln. In Formel 1 sind alle Wasserstoffatome auf derselben Seite der Ringebene, in Formel 2 dieselben abwechselnd auf den beiden Seiten der Ebene vorhanden, und scheint erstere am meisten mit den Thatsachen im Einklange zu stehen:



Nr. 1.



Nr. 2.

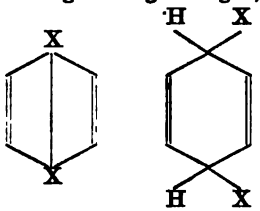
Diese Formel ist dem Bzl. und seinen Derivaten eigentümlich, und verschwinden die Eigenschaften des Benzolringes sofort, wenn bei den Additionsvorgängen die gewöhnliche einfache oder doppelte Bindung eintritt. Sonach müssen Naphtalin und Phenanthren von den Benzolderivaten ausgeschlossen werden, da die freien Affinitäten nicht zur selben Zeit gegen die zwei Zentren zweier Sechsecke gerichtet sein können. Dieses von sechs regelmäfsigen Tetraëdern abgeleitete vervollkommnete BAEYER'sche Symbol ist nach SWORN mit der Beständigkeit des Benzolkerns unvereinbar, da die o-Bindungen den paraffinoiden Bindungen gleichen, welche die Quelle molekularer Schwäche sind.

10. *Die Dewar'sche Formel.* Dieser Formel, in welcher die Kohlenstoffatome nach dem Schema I miteinander verbunden sind, wurde bis in die neueste Zeit neben dem noch möglichen Schema II von den meisten Forschern keine weitere Beachtung geschenkt, da beide nicht der Forderung genügen, dafs alle Kohlenstoffatome voll-

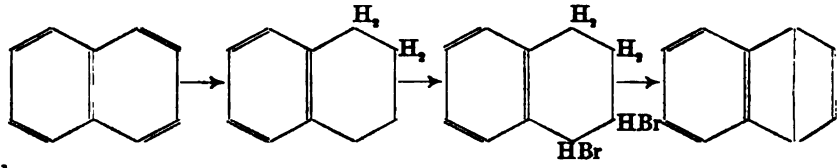
ständig gleichwertig gebunden sein sollen, und da sie sonach auch nicht der Forderung der Gleichwertigkeit der sechs Wasserstoffatome Rechnung tragen.

I. II.

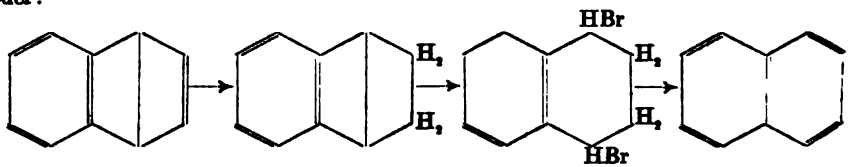
So müßten z. B. nach der DEWAR'schen Formel je zwei Isomere für die o-, bezw. p-Derivate des Benzols existieren, was nicht der Fall ist. Da indes die DEWAR'sche Formel in den neuesten Arbeiten von A. v. BAEYER Erwähnung fand, so wurde dieselbe dieser Übersicht beigefügt. Nach BAEYER erklärt sich nach der DEWAR'schen Formel unter der Annahme der p-Bindung zwischen den zwei mit Carboxyl behaften Kohlenstoffatomen das Verhalten der Terephtalsäure gegenüber Natriumamalgam (s. o.) ebenfalls wie nach der KEKULÉ'schen, bezw. zentrischen Formel ganz ungezwungen, wie folgende Schemata zeigen:




Außerdem spricht nach HANTZSCH vielleicht etwas zu Gunsten der DEWAR'schen Formel, daß sich ein Collidindicarbonsäureester aus einer Dihydroverbindung bildet, welche die Extrawasserstoffatome so enthält, daß das eine in Verb. mit dem Stickstoffatom des Pyridinringes und das andere in Verbindung mit dem p-Kohlenstoffatom sich befindet; hierzu bemerkt aber HANTZSCH, daß der Mangel an Symmetrie in der DEWAR'schen Formel immerhin ein schwierig zu beantwortender Einwurf bleibe. Ferner schreibt die DEWAR'sche Formel der Terephtalsäure zwei doppelte Bindungen in einer solchen Lage zu, daß man diese Verb. für leicht löslich halten sollte, was nicht der Fall ist. Hier mag auch ein Einwurf bemerkt werden, der von BAMBERGER sowohl gegen die KEKULÉ'sche als auch DEWAR'sche Formel gemacht worden ist. Nach BAMBERGER und LODTER liefert Dihydronaphtalin ein Dibromid, welches mit größter Leichtigkeit in Naphtalin umgewandelt wird. Legt man nun entweder die eine oder die andere Formel der Erklärung dieser Rk. zu Grunde, so ergiebt sich, wie folgende Schemata zeigen, daß schließlich ein Naphtalin erhalten wird, welches von dem zu Anfang vorhandenen verschieden sein muß:




oder:




Fassen wir alles über die Konstitution des Benzols Gesagte zusammen, so ergiebt sich, daß die Frage ihrer endlichen Lsg. wohl näher gerückt, aber noch nicht

endgiltig beantwortet vorliegt. Gegen jedes einzelne vorgeschlagene Symbol sind Gründe und Gegeneinwände vorhanden, und darf man den Ausführungen von A. CLAUS mit Interesse entgegensehen, welche dieser Forscher in seiner Abhandlung (**89**. II. 363) in Aussicht gestellt hat. CLAUS weist in derselben darauf hin, daſs er, sobald BAEYER seine Unterss. in dieser Richtung abgeschlossen haben würde, auf Grund seiner Anschauungen auf die Bildung u. s. w., der so interessanten von BAEYER beschriebenen Körper näher eingehen und dabei ganz andere Gesichtspunkte entwickeln werde.

## Apparate.

**W. F. Taylor und Co.**, *Anwendung von Elektrizität bei chemischen Operationen.* Vff. bringen schon seit 1888 einen elektrischen Thermostaten in den Handel, der auf demselben Grundprinzip beruht wie der von FESSENDEN (**90**. I. 201) angegebene. (ChN. **61**. 24—25. Harrow-on-the-Hill.) BODLÄNDER.

**P. N. Raikow**, *Selbstregelnde Apparate zur Entwickelung von Gasen aus Flüssigkeiten.* Ein solcher Apparat ist kürzlich von THIELE (**89**. II, 628) angegeben

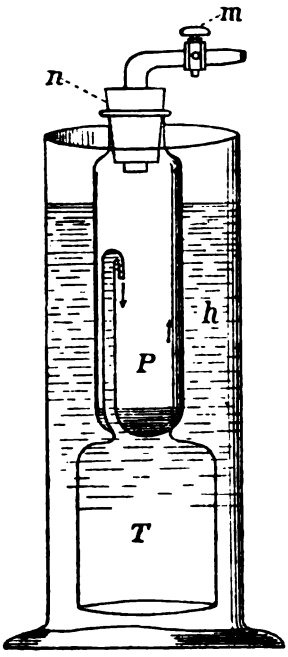



Fig. 55.

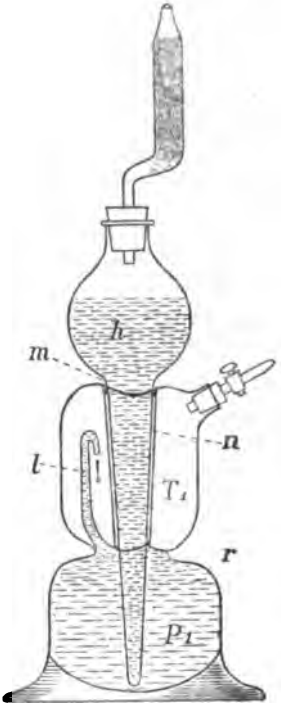



Fig. 56.

worden, der indessen gewisse Nachteile hat. Vf. erreicht dasselbe Ziel durch die in Fig. 55 und 56 dargestellten Apparate. Um den Apparat Fig. 55 in Thätigkeit zu setzen, bringt man die eine Verb., welche zur Gasentwickelung dient, in den oberen

Teil *P* des Rohres, schliefst sodann mit dem Gummistopfen *n*, welcher den Hahn *m* trägt. Die andere Fl., welche zur Gasentwickelung dient, bringt man in den Cylinder *h*, den man etwa zu $^3/_4$ füllt. Das übrige Spiel des Apparates ist wohl selbstverständlich, natürlich mufs die Fl. im Cylinder *h* immer höher stehen, als die umgebogene Ausflufsöffnung des Röhrchens *r*. Die Fig. 56 stellt einen KIPP'schen Apparat in etwas modifizierter Form dar, welcher ebenfalls zur Gasentwickelung aus Fll. dienen kann. (ChZ. **14**. 95—96. 22/1.) SACHSSE.

**O. Knöfler**, *Neuer Extraktionsapparat.* Der in Fig. 57 abgebildete Apparat hat vor dem SOXHLET'schen den Vorzug, dafs er weniger leicht zerbrechlich und billiger ist, und die Extraktion bei der (unter gewöhnlichem Drucke) höchst möglichen Temperatur, der Siedetemperatur des Extraktionsmittels gestattet. Er besteht nach des Vf's. Beschreibung aus zwei ineinander gesetzten cylindrischen Gefäfsen *A* und *B*. Das Gefäfs *B* ist mit einigen kleinen Glasansätzen *gg* versehen, welche bewerkstelligen, dafs dasselbe fest steht, aber nirgends an den Wandungen von *A* anliegt. Das Gefäfs *A* verengt sich unten und ist in den das Extraktionsmittel enthaltenden Kolben *C* mittels Stopfens oder Schliffes dicht eingesetzt; an dasselbe schliefst sich oben der Kühler *K* an. Das Gefäfs *B* dient zur Aufnahme des Extraktionsgutes, es ist oben offen, unten geschlossen. Innerhalb des Gefäfses *B* befindet sich ein U-förmiger Heber *H*, dessen längerer Schenkel mit dem unteren Teile von *B* verschmolzen ist und bis in den engeren Teil von *A* reicht, während der kürzere Schenkel bis auf den Boden geht. Füllt man nun *B* bis etwas unterhalb der Umbiegung des Hebers mit Extraktionsgut (nachdem man, um das Verstopfen des Hebers zu verhindern, auf den Boden von *B* etwas Watte gebracht hat) und erhitzt das Extraktionsmittel in *C* zum Sieden, so dringt der Dampf durch den Raum zwischen *A* und *B* nach dem Kühler, um von da aus flüssig nach dem Gefäfse *B* zu gelangen. Hier sammelt sich die Fl. an und wird durch den *B* umströmenden Dampf bis nahezu auf die Siedetemperatur erhitzt. Ist *B* bis über die höchste Stelle des Hebers gefüllt, so wird sein ganzer Inhalt durch *H* abgehebert und gelangt wieder nach *C*; dieser Vorgang wiederholt sich nun fortwährend und in ganz analoger Weise wie beim SOXHLET'schen Apparate. Statt des U-förmigen Hebers kann man auch einen Heber in der von BÖSSENECK bei seinem Extraktionsapparate (**88**. 392) benutzten Form verwenden, das Einsatzgefäfs hat dann die Form, wie sie die obige Figur darstellt. Am besten beschafft man sich für ein und dasselbe Aufsengefäfs (*A*) einen Satz von mehreren Einsatzcylindern (*B*) mit verschiedenem Inhalte, beziehungsweise Hebern verschiedener Länge, und wählt zu den einzelnen Versuchen denjenigen, welcher zu der anzuwendenden Menge Extraktionsgut gerade pafst, d. h. davon gerade bis wenig unter die höchste Stelle des Hebers gefüllt wird. Angefertigt wird der Apparat von der Firma MAX KAEHLER u. MARTINI, Berlin W. Wilhelmstr. (ZA. **28**. 671—72. 16/2.) ARENDT.

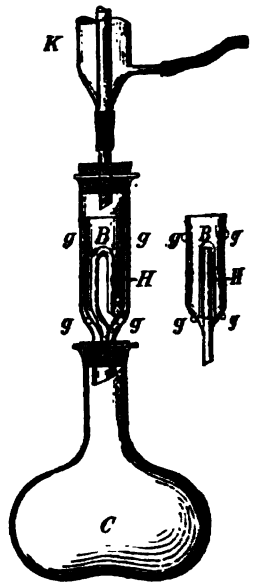


Fig. 57.

**Henry Leffmann** und **William Beam**, *Anwendung der Zentrifugalmaschine im Laboratorium.* Vff. schlagen die Verwendung von Zentrifugalmaschinen zur Klärung trüber Fll., schnellen Abscheidung von Ndd., wie $BaSO_4$, $Ca(CO_2)_2$, Berliner Blau, ferner zur Trennung von mit W. nicht mischbaren Lösungsmitteln vor.

Der geeignetste Apparat für diese Zwecke soll später beschrieben werden. (Anl. 15. 25.) HEFELMANN.

**A. Baumann**, *Entwickelung von Sauerstoff aus dem Kipp'schen Apparat.* Das von NEUMANN (87. 975) empfohlene Gemenge von Braunstein, Bariumsuperoxyd und Gips, welches durch verd. HCl zers. wird, liefert ein chlorhaltiges Gas, und es bildet sich leicht ein explosives Gasgemenge, das in einem Falle durch eine Flamme entzündet den Apparat unter heftigem Knall zertrümmerte. Die von VOLHARD (89. II. 633) empfohlene Anwendung von gepreſstem Chlorkalk, der mit einer sauren Lsg. von Wasserstoffsuperoxyd Sauerstoff entwickelt, hat den Übelstand, daſs das $H_2O_2$, wenn nicht bestimmte Bedingungen inne gehalten werden, sich katalytisch zers., und daſs man immer ein durch Chlor und $CO_2$ verunreinigtes Gas erhält. Vf. empfiehlt zur Darstellung von vollkommen reinem Sauerstoff, von grobkörnigem Braunstein den Staub durch ein 2 mm-Maschensieb abzusieben und dann über eine Schicht Asbest in die mittlere Kugel des KIPP'schen Apparates zu füllen. Zur Zers. dient Wasserstoffsuperoxyd des Handels, dem man auf 1 l 150 ccm konz. $H_2SO_4$ unter Abkühlen zusetzt. (ZAng. 90. 79—80. München, agrikulturchem. Lab.) BODLÄNDER.

**O. Knöfler**, *Porzellanschalen für quantitative Analyse.* Die Schalen haben dunkelgrüne Innenglasur, wodurch man weiſse Ndd. besser erkennt. Geliefert von MAX KAEHLER & MARTINI, Berlin W., Wilhelmstr. (ZA. 28. 673. 16/2.) ARENDT.

**H. N. Warren**, *Kurze Übersicht über einige praktische Manipulationen.* Zur Erleichterung der Filtration gewisser feiner Ndd., die wie Bariumsulfat und Calciumoxalat leicht durch das Filter gehen, dient ein Zusatz einiger Tropfen Collodium. Die Schieſsbaumwolle scheidet sich aus und umhüllt den Nd., so daſs er sofort abfiltriert werden kann, und bei der Veraschung tritt keine Reduktion des Bariumsulfats ein. — Die Ausfällung des Eisens als basisches Acetat bei der Trennung vom Mangan wird beschleunigt, und der Nd. ist besser zu filtrieren, wenn man Glaspulver zur kochenden Lsg. fügt. — Um Ndd., die bei der Darstellung pharmazeutischer Präparate, wie von Tinctura rhei auftreten, zu entfernen, dient Zusatz von Eiereiweiſs oder von Filtrierpapierschnizeln. — Um bei der Bestimmung der Magnesia die Schwärzung des Nds. beim Glühen, die nur bei sehr langer Erhitzung verschwindet, zu vermeiden, filtriert Vf. durch einen Knäuel Schieſsbaumwolle. — Viele organische Säuren verhindern bekanntlich die Fällung von Metallen; dies thun auch die Verbb., die sich bilden, wenn man konz. Säuren durch Filtrierpapier gieſst. Man vermeidet diesen Übelstand, wenn man bei Ggw. von konz. Säuren Glaswolle zum Filtrieren anwendet. — Ferrocyanwasserstoffsäure verhindert die Fällung von Zinn durch $H_2S$. — Um den beim Messen von Fl. störenden Schaum an der Oberfläche zum Verschwinden zu bringen, fügt man einen Tropfen A. zu. (ChN. 61. 63—64.) BODL.

**E. Valenta**, *Apparat zur fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck.* Der Apparat ist für Destillationen bestimmt, bei denen das Destillat in der Vorlage bei gewöhnlicher Temperatur erstarrt, z. B. für das Fraktionieren von Fettsäuren. Er besteht aus dem Kolben *A* (s. Fig. 58 n. S.) mit aufgesetztem Dephlegmator *B*, damit verbundenem Kühler *C*, dem Sammelgefäſs *D* und der Vorlage *E*. *C* wird durch Wasser von 40—80° gekühlt, und *D* ist mit einem Wasserbadcylinder *F* umgeben, dessen Inhalt durch ein Lämpchen geheizt werden kann. Der Dreiweghahn ist durch den Schieber *e* zugänglich; *b* führt zur Luftpumpe. — Zu beziehen durch LENOIR & FORSTER, Wien IV, Waggasse. (ZA. 28. 673—76. 16/2.) ARENDT.

**S. Schiff**, *Neuer Kaliapparat.* Vf. hat einen sehr dauerhaften, leicht zu handhabenden und kompendiösen Kaliapparat beschrieben, bei dem das Gas die Lauge viermal durchdringt, und welcher etwaiges Zurücksteigen derselben vollkommen unschädlich macht. Die Füllung der vier Kugeln geschieht durch Saugen bei *a* (siehe

Fig. 59), die Kalilauge tritt dann durch *b* in den Innenraum ein. Nach Abnahme des Schliffstückes *ac* bringt man in das Röhrchen *d* unten etwas Asbest, füllt nahezu

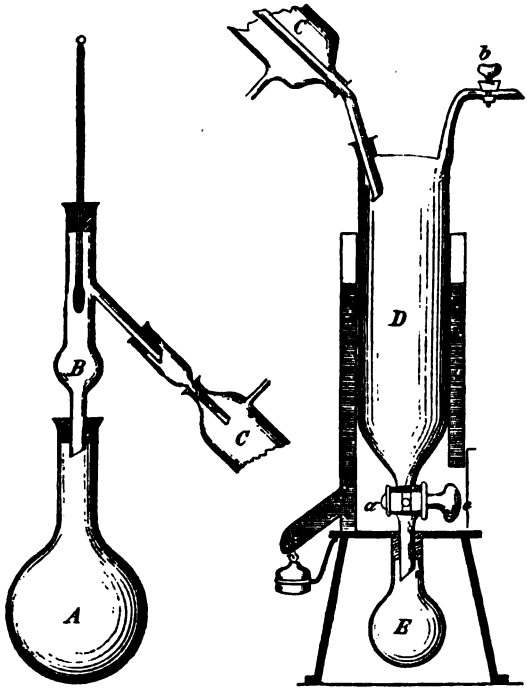



Fig. 58.

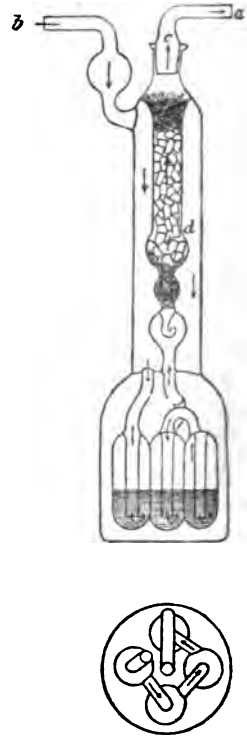



Fig. 59.

mit KOH-Stücken und verschließt lose mit etwas Asbest. Die Gase nehmen den durch die Pfeile angedeuteten Weg. (ZA. **28**. 679.) HEFELMANN.

**A. Burgemeister**, *Laboratoriumsapparate.* 1. *Gasentwickelungsapparat* (siehe

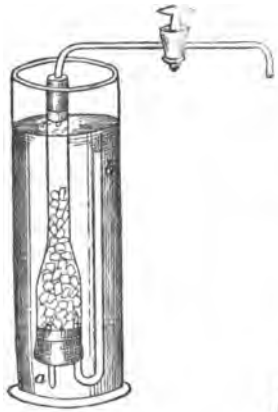



Fig. 60.

Fig. 61.

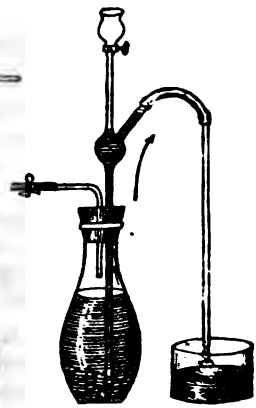


Fig. 62.

Fig. 60 vor S.). Das Entwickelungsgefäfs ist ein Lampencylinder und oben und unten mit Korken und Röhren versehen, wie die Figur zeigt. Der umgebende weitere Cylinder enthält die Zersetzungsfl. Die schwere Salzlsg. fliefst durch *a* fortwährend ab, und neue Säure durch *b* zu.

2. *Filtrierglocke.* Der in Fig. 61 vor. S. dargestellte Apparat gestattet, bei Anwendung der Filterpumpe das Filtrat gleich in einem Becherglase aufzufangen, in welchem man nachher weitere Reaktionen vornehmen kann. Beim Abnehmen der Glocke lüftet man diese zuvor durch eine Messerklinge.

3. *Schwefelwasserstoffapparat.* Bei dem BRUGNATELLI'schen Apparat (R. FRESENIUS, Anl. z. qual. Analyse 15. Aufl., S. 60) empfiehlt es sich, das Zuführungsrohr für die Salzsäure dicht unter dem Kork in der WOULFE'schen Flasche abzuschneiden. Es kann dann bei Unterbrechung der Entwickelung die am Boden derselben lagernde Eisenchlorürlsg. nicht in die Salzsäureflasche zurückgedrängt werden, wie es unfehlbar geschehen mufs, wenn das Zuführungsrohr bis nahe auf den Boden der WOULFE'schen Flasche reicht. Nimmt man eine solche mit Tubulus und Glashahn am Boden, so kann man leicht die Eisenchlorürlsg. abziehen, ohne den Apparat ganz zu entleeren. (ZA. **28**. 676—78. 16/2.) ARENDT.

**Alfred C. Hertzog,** *Vorrichtung zur Entleerung von Gasentwickelungsapparaten* (siehe Fig. 62 vor. S.). Das Trichterrohr ist kugelförmig erweitert. Die Entleerung tritt nach Schliefsung der Hähne ein. (ZA. **28**. 678. 16/2.) ARENDT.

**S. Schiff,** *Einige neue Laboratoriumsapparate.* 1. *Quecksilberverschluſs an Verbrennungsröhren.* Damit die Verbrennungsgase bei Verbrennung im beiderseits

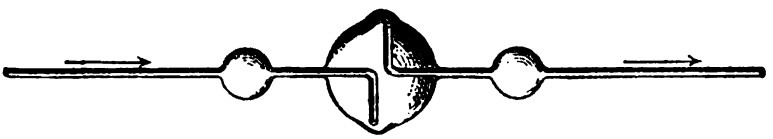


Fig. 63.

offenen Rohre bei momentanem Überdrucke nicht nach hinten diffundieren, hat Vf. den in Fig. 63 abgebildeten Apparat eingeschaltet. In der grofsen Kugel befindet sich in einer Ausstülpung ein Tropfen Hg, welcher zwar die Zuleitungsröhre verschliefst, jedoch der in der Pfeilrichtung passierenden Luft nur geringen Widerstand entgegensetzt. Tritt aber in der Verbrennungsröhre plötzlich ein Überdruck ein, so steigt der Hg-Tropfen in der engen Röhre und bildet eine Säule von genügendem Gegendrucke. Durch Drehung um die horizontale Axe fliefst der Hg-Tropfen in die andere Kugelhälfte, wodurch die Gase ungehindert passieren. Diese Ausschaltung nimmt man vor, wenn man anfängt, O durch den Apparat zu leiten nach völliger Verkohlung der Substanz.

2. *Chlorcalciumrohr.* Nach Abnahme des Stopfens *a* (Fig. 64 nächste S.) wird das Röhrchen *b* mit $CaCl_2$ gefüllt; auch die äufsere Umhüllung *c* ist mit $CaCl_2$ beschickt. Die Gase steigen, wie durch die Pfeile angedeutet ist, in dem Stopfen in die Höhe, um durch das eingeschmolzene Röhrchen in die innere Röhre *b* zu gelangen. Der gröfste Teil des W. bleibt im Stopfen kondensiert zurück. Nach Passierung von *b* treten die Gase in die äufsere Umhüllung *c* und gelangen durch eine Öffnung *d* in eine nach oben führende rinnenförmige Vertiefung des Stopfens, und von da nach aufsen. Der Apparat gestattet, das im Stopfen kondensierte W. auf Halogene, $N_2O_3$ etc. zu prüfen.

3. *Reservoirbürette* (Fig. 65 nächste Seite). Das Reservoir fafst ca. 250 ccm Fl., mit welcher das graduierte Mefsrohr durch Öffnung des Hahnes *b* gefüllt wird,

indem die Luft der Bürette durch das Rohr *c* und den Stopfen nach aufsen gelangt. Zur Reinigung wird das Reservoir mit W. gefüllt und der Hahn *b* abwech-

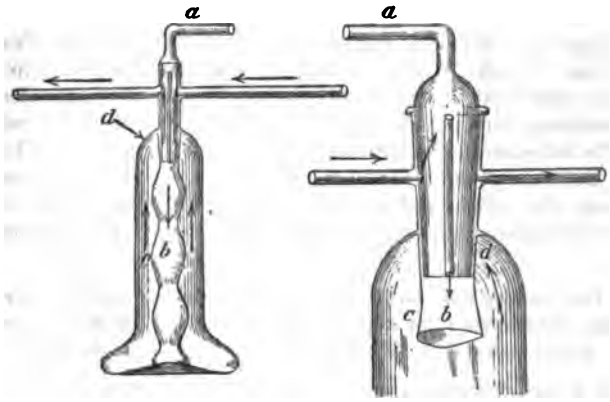



Fig. 64.

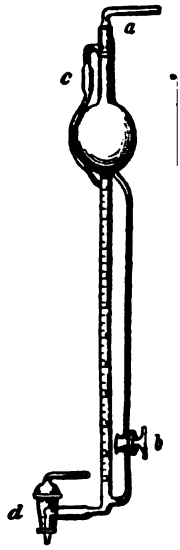



Fig. 65.

selnd geöffnet und geschlossen. (ChZ. **14**. 233. Chemisches Univ.-Laboratorium Freiburg i. B.) HEFELMANN.

**O. Kleinstück,** *Über die Bestimmung des spezifischen Gewichtes fester Körper.* Vf. bedient sich zur Bestimmung von D. bei festen Körpern nachstehender Methode. Ein birnenförmiges Gefäfs verjüngt sich oben zu einer kurzen Röhre, die bei *M* (Fig. 66) eine Marke und oben einen Trichter trägt, unten dagegen in einen Haken ausgezogen ist. Nach Wägung des zu prüfenden Körpers wäscht man denselben in einem hohen, mit W. gefüllten Cylinder von allen Luftblasen ab und hängt ihn an den Haken der Birne. Nun läfst man in letztere mittels Bürette so viel W. fliefsen, dafs die Birne genau bis zur Marke in das W. einsinkt. Hierauf hängt man den Körper von dem Haken ab, nimmt ihn heraus und läfst zum zweiten Male so viel W. in der Birne laufen, dafs die Marke *M* den Wasserspiegel berührt. Die Menge des zum zweiten Male zugesetzten W. ist offenbar gleich dem Gewichte des Körpers im W. Zieht man dieses Gewicht von dem absoluten Gewichte des Körpers ab, so hat man die zur Berechnung von D. nötige Gröfse erhalten. (Es ist zweckmäfsig, noch eine zweite Marke *m* an die Birne anzubringen, welche angiebt, wie weit die leere Birne mit W. gefüllt werden mufs, um bis zur Marke *M* ins W. einzusinken, wodurch man die Bequemlichkeit hat, das birnenförmige Gefäfs auch aufserhalb des W. — indem man es etwa auf ein Becherglas stellt — nahezu mit der erforderlichen Menge W. zu belasten.) Der Apparat ist eine Modifikation des NICHOLSON'schen Aräometers; im Gegensatze zu letzterem sammeln sich im unteren Teile desselben die Gewichte in Form eines kontinuierlich

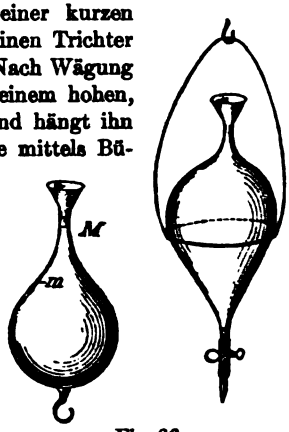



Fig. 66.

lsenden Wasserstrahles an und begünstigen die Bedingungen für das stabile Gleichicht. Die Wassermenge, welche das Gewicht des Körpers im W. darstellt, kann weder gewogen oder mittels fein adjustierter Bürette gemessen werden. In letzem Falle bringt Vf. zur Verhütung parallaktischer Fehler einen kleinen verschiebren Planspiegel senkrecht hinter der Bürette an. Meniskus und Spiegelbild derben, wie auch Spiegelbild des Auges müssen in derselben Horizontalebene gesehen rden. Bei der Wägung benutzt man vorteilhaft als Wasserbehälter ein der Birne sprechendes Gefäfs, das unten, anstatt in einen Haken, in eine dünne Röhre ausft, welche nach Art einer Quetschhahnbürette unten verschlossen ist. Diese *irnenbürette*" wird vor und nach dem Auslaufenlassen gewogen und kann zu diesem ecke mit einem Drahtgehänge versehen werden. Fordert man nicht die gröfste nauigkeit, so kann man, wenn das Gewicht der gefüllten Bürette bekannt ist, mit er einzigen Wägung auskommen; denn das Gewicht der bis zur Marke der dünnen chterröhre gefüllten Bürette schwankt nur innerhalb sehr enger Grenzen.

Die Resultate stimmen mit den auf hydrostatischem Wege gefundenen bis auf e 2., resp. 3. Dezimale gut überein; im allgemeinen fallen die Bestimmungen i leichteren Körpern besser als bei schwereren aus; denn die bei der Wägung des drängten W. gemachten Fehler wachsen bei der Berechnung direkt proportional it $D^2$. Bei Körpern von $D. < 1$ beschwert man das Aräometer zuerst mit einem hweren Ringe, füllt es im W. bis zum Einspielen der Marke *M*, hängt dann n auch den leichten Körper an und ermittelt durch Einlaufenlassen von W. in s emporgestiegene Instrument den hydrostatischen Auftrieb des leichten Körpers. e Summe aus dem Gewichte des soeben verbrauchten W. und dem absoluten Geichte des Körpers ist das Gewicht der von ihm verbrauchten Wassermenge. (ChZ. 233—34.) HEFELMANN.

**P. N. Raikow**, *Laboratoriumsapparate.* 1. *Eine neue Waschflasche.* (Fig. 67).

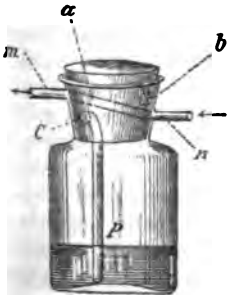



Fig. 67.

Fig. 68.

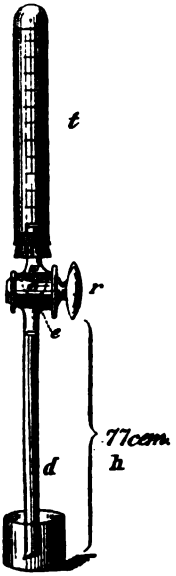



Fig. 69.

Der Stöpsel ist mit einer Durchleitungsröhre *a* versehen. welche die Ein- und Ableitungsröhren *n* und *m* miteinander verbindet. Wird der Stöpsel so weit nach links

oder rechts gedreht, daſs Öffnung *b* genau gegen die Röhre *m* kommt (wobei auch die Öffnung *C* mit *n* kommuniziert), so wird das Gas durch die Röhre *P* in die Fl. eintreten.

2. *Ein neues Gasventil* (s. Fig. 68 vorige Seite). Das Ventil besteht aus zwei flaschenähnlichen Teilen *p* und *t*, welche so miteinander verbunden sind, wie Fig. 68 zeigt. Der Hals von *p* geht beinahe bis auf den Boden von *t*. Durch den Boden von *t* und von *p* geht die Röhre *r*, welche mit den Böden der beiden Flaschen verschmolzen ist. Am oberen Ende von *r* ist die Öffnung *l*. Bringt man durch den Tubulus *n* granuliertes Zn in *p*, schlieſst *n* und giebt durch *m* verd. $H_2SO_4$ in den unteren Teil von *t*, so ist das Ventil gebrauchsfertig. Will man den inneren Raum von *B* von der atmosphärischen Luft abschlieſsen, so verbindet man das Ventil mit der Flasche, wie in Fig. 68. Das sich in der Flasche etwa entwickelnde Gas geht durch *r* und *l* in *p*, von da durch die Fl. in *t* und schlieſslich durch *m* in die Luft. Vermindert sich der Druck in *B*, so steigt die $H_2SO_4$ in *p*, entwickelt H mit Zn, bis der innere gleich dem atmosphärischen Druck ist. Beim Abkühlen h. Fl. in dünnwandigen Flaschen unter Luftabschluſs, sowie zum Destillieren in einer apn. Atmosphäre ist das Ventil sehr nützlich.

3. *Verfahren und Apparat zum Kalibrieren von offenen und einerseits geschlossenen Glasröhren.* Die Vorrichtung (s. Fig. 69 vor. S.) besteht aus dem Hahne *r*, welcher nicht durchbohrt, sondern mit einem Grübchen *n* versehen ist. *r* ist mit den beiden Röhren *m* und *d* versehen; letztere ist 80 cm lang. Der Inhalt des Grübchens wird so gewählt, daſs derselbe genau 1 ccm oder 1 cmm beträgt. Dreht man den Hahn *r* aus der in der Fig. 69 dargestellten Lage um 180°, so wird genau 1 ccm oder 1 cmm Fl. ausflieſsen. Als Fl. dient reines Hg. Damit man das Lufteintreten in das Rohr *t* während der Kalibrierung eines einerseits geschlossenen Rohres vermeidet, füllt man *d* mit Hg bis *r*, taucht das untere Ende in *c* und stellt den Apparat vertikal, wodurch *t* gewissermaſsen die Verlängerung der Torricelli'schen Leere bildet und das Hg aus *t* ganz frei ausflieſst, ohne daſs Luft in dasselbe hineindringt. *t* wird schlieſslich ganz luftleer. (ChZ. **14**. 225. Sophia [Bulgarien].)

Hefelmann.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

**G. Salet**, *Blaue Flamme des Kochsalzes.* Es ist eine bereits lange bekannte Erscheinung, daſs Kochsalz, auf glühenden Koks oder Steinkohle geworfen, die Flamme blau färbt, was nach Smith von HCl herrühren soll. Die Färbung wird indes durch Cu bedingt, wie man sich durch Vergleich des Spektrums überzeugen kann. Der Koks, mit welchem Vf. arbeitete, muſste also Cu enthalten. Die Asche desselben wurde daher in gewöhnlicher Weise gelöst und aus der Lsg. das Cu durch eine Stahlnadel gefällt. Hält man dieselbe in die Flamme des Bunsenbrenners, so tritt keine Färbung ein, bringt man aber in diese auch etwas HCl, so erscheint sofort die blaue Färbung, in welcher sich das Spektrum des Chlorkupfers wahrnehmen läſst. (Cr. **116**. 282—83. [10/2.*].)

Sachsse.

**Anton Grünwald**, *Spektralanalytischer Nachweis von Spuren eines neuen, der elften Reihe der Mendelejeff'schen Tafel angehörigen Elementes, welches besonders im Tellur und Antimon, auſserdem aber auch im Kupfer vorkommt.* Zur Auffindung von Spuren eines Elementes ist die Unters. des ultravioletten Teiles des Spektrums maſsgebend, da die ultravioletten Strahlen noch auf der photographischen Platte sichtbar und meſsbar sind, wenn schon alle sonst sichtbaren Strahlen verschwunden sind. Hierbei sind nur die Wellenlängen der Linien wichtig, während die äuſsere Erscheinung der letzteren erst bei der Unters. der Beziehungen zwischen verschiedenen

in denselben Körpern vorkommenden Elementen berücksichtigt werden müssen. Ein in zwei verschiedenen Stoffen befindliches Element wird zwar Strahlen von gleichen Wellenlängen aussenden, die Linien im Spektrum werden aber an Intensität u. s. w. verschieden sein. Die nach der Methode von CORNU, von W. N. HARTLEY und W. E. ADENEY ausgeführten Messungen der Wellenlängen der brechbarsten Strahlen von Luft, Mg, Zn, Cd, Cu, Te, As, Sb, Bi u. s. w. bedurften der Korrektur, was nach Vf. mittels der „Methode der Fehlerdifferenzenkurve" geschieht, indem im Wellenlängengebiet die zu korrigierenden Wellenlängen als Abscissen, die relativen Abweichungen von den nach der ROWLAND'schen Methode gefundenen Zahlen im stark vergrößerten Maßstabe als Ordinaten genommen, dann die durch die Koordinaten bestimmten Punkte konstruiert und durch eine stetig gekrümmte Linie so verbunden werden, daß die Bogen zwischen zwei Punkten möglichst wenig von geraden Linien abweichen.

Aus den Unterss. des Vf.s ergab sich zunächst, daß nicht nur die maximale Kondensationsform eines primären Elementes in einer einfachen Beziehung zu seiner Stellung in der MENDELEJEFF'schen Tafel steht, sondern auch die minimale, so daß es möglich ist, bloß durch Unters. des Spektrums eines noch unbekannten sekundären Elementes nicht nur die Reihe, sondern auch die Gruppe der MENDELEJEFF'schen Tafel, welcher es angehört, zu bestimmen, und damit auch das annähernde Atomgewicht und die sonstigen Eigenschaften festzustellen. Zwischen den Spektren der Elemente und ihrer Stellung in der MENDELEJEFF'schen Tafel besteht folgender vom Vf. auf dem Wege der Induktion gefundene Zusammenhang. Das Spektrum eines Elementes der n ten Reihe der MENDELEJEFF'schen Tafel, $n>2$ enthält nämlich eine Gruppe meist sehr brechbarer Strahlen, deren Wellenlängen $\lambda$ durch Multiplikation mit dem Reduktionsfaktor $\frac{n}{n-1}$ in die entsprechenden Wellenlängen $\frac{n}{n-1} \cdot \lambda = \lambda'$ des Wasserspektrums übergehen. Diese letzteren gehören dem primären Elemente b des Wasserstoffes $H = ba_4$ in dem kondensierten Zustande an, in welchem sich dasselbe im Wasserstoff des Wasserdampfes befindet, und wird diese Gruppe von Wellenlängen der Strahlen von b in diesem Zustande mit dem Symbol ($H_2O$, H, b) bezeichnet. Alle Wellenlängen $\lambda'$ der Gruppe ($H_2O$, H, b) gehen bei der Multiplikation mit $\frac{5}{4}$ in virtuelle Wellenlängen $\frac{5}{4} \cdot \lambda' = \lambda''$ des Wasserstoffes über, welche dem Stoffe b im freien Wasserstoffe zukommen, und wird diese Gruppe durch das Symbol (Hb) ausgedrückt. Bei der Multiplikation aller Wellenlängen $\lambda''$ mit $\frac{46}{41}$ und $\frac{70}{59}$ erhält man die virtuellen Wellenlängen des Sauerstoffes, die ihrerseits bei der Multiplikation mit $\frac{23}{32}$ und $\frac{21}{32}$ in homologe Wellenlängen $\frac{23}{32} \cdot \frac{46}{41} \lambda''$ u. $\frac{21}{32} \cdot \frac{70}{59} \lambda''$ des Wasserdampfes übergehen. Die Wellenlängen $\frac{46}{41} \cdot \lambda''$ und $\frac{70}{59} \lambda''$ gehören nämlich nach dem Vf. bestimmten Kondensationsformen des primären Elementes „b" an, welche im Sauerstoff vorkommen, so daß also der letztere ein zusammengesetzter Körper ist und zwar bestehend aus dem Stoffe O' und aus Wasserstoff in der modifizierten Form H', in welcher das zusammengesetzte Linienspektrum entsteht; demnach ist $O = H'O'$. O' besteht seinerseits aus 4 Vol. des primären Elementes b und 5 Volumen eines Stoffes O'', der wieder 4 Volumteile von b und 5 Volumteile des primären Elementes c enthält, welch' letzteres aber nur eine bestimmte Modifikation des primären Elementes a des Wasserstoffes $H = ba_4$ ist.

Aus diesen und weiteren Erörterungen ergiebt sich folgende Anwendung des Reduktionsgesetzes: Wenn ein Stoff A ein Linienspektrum liefert, in welchem besonders im Ultraviolett Strahlen vorkommen, deren Wellenlängen $\lambda$ durch Multipli-

kation mit dem Bruche $\frac{n}{n-1}$ $\left(n>2, \frac{n}{n-1} = \frac{3}{2}, \frac{4}{3}, \frac{5}{4}, \frac{6}{5}, \frac{7}{6}, \frac{8}{7}, \frac{9}{8}, \frac{10}{9}, \frac{11}{10}, \frac{12}{11}\right)$ in rhythmisch entsprechende Wellenlängen $\lambda' = \frac{n}{n-1}\lambda$ des Wasserspektrums verwandelt werden können, die sich mittels der bekannten Kriterien als zur Gruppe ($H_2O$, H, b) gehörig nachweisen lassen, so erhält der Stoff A mindestens eine Spur eines bekannten oder noch unbekannten Elementes X der nten Reihe der MENDELEJEFF'schen Tafel ohne chemische Kondensation. Tellur, Antimon und Kupfer haben im Ultraviolett gemeinsame Strahlen, bei deren Prüfung sich herausstellte, daſs eine Reihe von Wellenlängen eine Gruppe bildet, deren Zahlen $\lambda$ durch Multiplikation mit $\frac{11}{10}$ in rhythmisch entsprechende Wellenlängen $\lambda' = \frac{11}{10}\lambda$ des Wasserspektrums übergehen, welche zur Gruppe ($H_2O$, H, b) gehören. Diese Strahlen gehören demnach einem Elemente X der 11. Reihe an und ist dieses Element in Te, Sb und Cu ohne chemische Kondensation enthalten. Zur 11. Reihe gehören: $R^{1.11}$ = Au, $R^{2.11}$ = Hg, $R^{3.11}$ = Tl, $R^{4.11}$ = Pb, $R^{5.11}$ = Bi, $R^{6.11}$ = 212 ungefähr (unbekannt, Dr. B. BRAUNER's *Austriacum?)*, $R^{7.11}$ = 215 ungefähr (unbekannt) und $R^{8.11}$ = 119 (unbekannt, DAHL's Norwegium?). Das gefundene Element kann keines der bereits bekannten Elemente dieser Reihe sein, da dieselben nicht die charakteristischen Linien im Spektrum zeigen; das fragliche Element wird aber ferner, da es stets mit Sb und Te vorkommt und mit denselben alle Rkk. mit macht, auch mit denselben nahe verwandt sein, so daſs es höchst wahrscheinlich wie das Tellur der 6. Gruppe angehört und mit dem Elemente $R^{6.11}$ = *Austriacum* identisch ist. Im Kupfer spielt das Element X die Rolle eines elektronegativen Elementes, und besteht nach dem Vf. das Kupfer aus einer Legierung eines stark alkalischen unbekannten Elementes $R^{1.5}$ (Stellung zwischen K und Ru, leicht schmelzbar) und mehreren metallischen elektronegativen Elementen, worunter das Element X, (Austriacum?) und als Hauptbestandteil ein schwer schmelzbares Element.

Bemerkt sei, daſs auch B. BRAUNER auf experimentellem Wege zu denselben Resultaten kam, daſs es diesem Forscher aber bis jetzt noch nicht gelang, das Austriacum aus dem Antimon und Kupfer ganz rein zu isolieren. Zum Schlusse giebt Vf. noch die Zahlen für die 16 sicher nachgewiesenen und 4 wahrscheinlichen Strahlen des neuen Elementes im ultravioletten Teil des Spektrums und fügt noch vier Tabellen bei, in welchen die Werte von $\lambda$, $\lambda'$ u. s. w. für das Sauerstoff-, Wasserstoff- und Wasserspektrum enthalten sind. (MCh. **10**. 829—51. 23/1. [10/10.] 89. Prag. k. k. techn. Hochschule.) WACHTER.

**S. U. Pickering**, *Über das Gesetz der Gefrierpunkte von Lösungen.* Wie (**90**. I. 150) mitgeteilt, führt Vf. die Erniedrigung des Gefrierpunktes eines Lösungsmittels durch einen gelösten Stoff auf drei Ursachen zurück, auf eine mechanische, eine physikalische und eine chemische. Vf. stellt jetzt für die Erniedrigung des Gefrierpunktes $t^0$ die Formel auf:

$$t^0 = K + 167 \pm \frac{\sqrt{(K-167)^2 - 668\frac{Kl + H}{Ac}}}{^1/_2}.$$

Darin bedeutet l die spezifische Wärme desjenigen Hydrates, dem durch keine Abkühlung W. durch Krystallisation entzogen werden kann, H bedeutet die Wärmemenge, die verbraucht wird, wenn das die Lsg. bildende Hydrat in das nächst niedere verwandelt wird, A bedeutet die Maximalzahl der Wassermoleküle, welche durch starke Kühlung zur Krystallisation gebracht werden können, C die spezifische Wärme des W., K die „mechanische“ Erniedrigung, die durch den Ausdruck gegeben ist,

$K = \frac{n\,167\,m}{300}$, worin n die Anzahl der fremden Moleküle in 100 Mol. W. bedeutet, m die Zahl der Moleküle $H_2O$, die in einem aktiven Molekül enthalten sind (dieselbe ist bei W. gewöhnlich 3). Die Zahl 167 ist der „absolute Nullpunkt" von PERSON, unterhalb dessen W. nicht mehr gefrieren kann; die Zahl hat auf Grund neuer Berechnungen des Vf. eine kleine Änderung (statt 160 bei PERSON) erfahren.

Bei einer Konzentration von mehr als 30% $H_2SO_4$ fangen in den Schwefelsäurelösungen die aktiven Wassermoleküle $(H_2O)_2$ an, in das einfache Molekül $H_2O$ zu zerfallen, und dieser Zerfall ist bei 38° ein allgemeiner. Dies ergiebt sich auch aus der Gleichung, da bei einer Konzentration von 34% $(K - 167)^2$ kleiner wird als 668 $\frac{Kl + H}{Ac}$, u. demzufolge die Wurzel irrational werden würde, wenn nicht K dadurch kleiner würde, daſs in dem Ausdrucke $\frac{n\,167\,m}{300}$, m statt 3 gleich 1 wird. Aber auch dann wird der Wurzelausdruck bei einer Konz. von 37,95% wieder irrational, und in der That findet von der Konz. 38,2% an keine Wasserausscheidung mehr statt, sondern es beginnt diejenige des Tetrahydrats. (LChS. [6/2.*]; ChN. 61. 91—92. 21/2.) BODL.

**W. Spring**, *Über die Reaktionsgeschwindigkeit einiger mineralischer Carbonate in Säuren.* Vf. hat das Studium der Reaktionsgeschwindigkeit des isländischen Doppelspats in Säuren auf andere Carbonate wie Aragonit, Witherit, Cerusit, Azurit, Dolomit, Smithsonit und Malachit ausgedehnt. Es ist unerläſslich, bei derartigen Unterss. nur mit wohl definierten, gröſseren Krystallindividuen zu arbeiten. Vf. wandte 10%ige HCl oder äquivalente $HNO_3$ zur Lsg. an und beobachtete jede der Proben bei 15° und bei 35°. Auf Grund einer groſsen Anzahl von Unterss. gelangt Vf. zu folgenden Schlüssen: 1. Alle unters. Carbonate lösen sich gleich schnell in HCl und $HNO_3$. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist unabhängig von der chemischen Natur der einbasischen anorganischen Säuren. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist eine konstante Gröſse für jedes Carbonat und als physikalische, nicht als chemische Funktion desselben zu betrachten. 2. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt sehr schnell mit der Temperatur, aber nicht gleichmäſsig bei verschiedenartigen Carbonaten. 3. Eine Vergleichung der Reaktionsgeschwindigkeiten der Carbonate bei einer gegebenen Temperatur liefert noch nicht allgemeingültige Resultate. Die Unterschiede in der Geschwindigkeit sind beträchtlich; Dolomit, z. B. löst sich 40 mal langsamer als Doppelspat. In der chemischen Natur der Carbonate allein kann der Grund dieser Erscheinungen nicht gesucht werden; es liegt vielmehr eine sehr komplizierte Erscheinung vor, deren Elemente völlig unbekannt sind. 4. Zeichnet man die Kurven der Reaktionsgeschwindigkeiten der Carbonate, wobei man die Geschwindigkeiten als Ordinaten, die Konzentrationsgrade der Säuren als Abscissen in das System einträgt, so gelangt man sehr deutlich zu Geraden. Die Geschwindigkeit ist demnach direkt proportional der Konz. der Säure, wie Vf. schon beim Doppelspat und Marmor gefunden hatte. Der Schnittpunkt der Kurve mit der Abscissenaxe liegt zwar nicht genau bei O, fällt aber um so näher an O heran, je langsamer sich das Carbonat auflöst. Bei einer hinreichenden Verd. der Säure ist die Lsg.-Fähigkeit in praxi gleich Null. Die natürlichen Carbonate werden also nur aufgelöst, wenn die Säure als Masse wirkt. (BPar. [3.] 3. 174—77. 20/2.) HEFELMANN.

**W. Spring**, *Über die Reaktionsgeschwindigkeit des isländischen Spats in Salzsäure.* Vf. hatte früher (88. 241) die Rk.-Geschwindigkeit des isländischen Spats in einer Anzahl Säuren ermittelt und gefunden, daſs — was BOGUSKI schon beim Marmor beobachtet hatte — diese Geschwindigkeit unabhängig von der Natur der mit Ca lösliche Salze bildenden anorganischen Säuren und direkt proportional der Konz. der Säuren für niedrige Temperaturen ist, während bei höheren Temperaturen (55°) die Geschwindigkeit schneller abnimmt als die Konz. Es hatte sich ferner gezeigt,

daſs die Reaktionsgeschwindigkeiten der senkrecht und parallel zur optischen Axe abgespalteten Stücke sehr annähernd in dem Verhältnis der Brechungsindices der erwähnten Stücke stehen. G. Césaro (89. II. 14) hat für die Reaktionsgeschwindigkeit v irgend eines Stückes eines Spatkrystalles folgende Gleichung aufgestellt:

$$v = \sqrt{a^2 \sin^{-2}\varphi + c^2 \cos^{-2}\varphi},$$

wobei a (kleinste Elastizität) = 0,60294, c (gröſste Elastizität) = 0,6728 und $\varphi$ den Winkel einer Fläche mit der optischen Axe bedeutet. Nimmt man die Spaltfläche als Angriffsoberfläche, so ist $\varphi = 44^\circ\ 36'\ 44''$. Césaro hat mit Hilfe dieser Daten die Geschwindigkeit v für die tangential zu den kulminierenden Rhomboëderecken laufende Angriffsoberfläche b′ berechnet. In diesem Falle ist $\varphi = 26^\circ\ 15'\ 14''$ und $v = n \times 1{,}09416$. Césaro bemerkt, daſs die Beziehungen zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Temperatur schärfer durch eine parabolische Formel:

$$v = \mu\,(0{,}001\,T^2 + 0{,}775),$$

als durch eine exponentielle, vom Vf. aufgestellte Formel:

$$v = \mu \,.\, 2^{\frac{T-15}{20}}$$

wiedergegeben werden. Thatsächlich giebt die parabolische Formel für:

$$T = 15 \ldots\ldots v_{15} = \mu$$
$$T = 35 \ldots\ldots v_{35} = 2\mu$$
$$T = 55 \ldots\ldots v_{55} = 3\mu,$$

folglich ist:

$$\frac{\mu_{35}}{\mu_{15}} = 2 \text{ und: } \frac{\mu_{55}}{\mu_{35}} = 1{,}90.$$

Vf. hatte damals für diese Verhältnisse die Werte: 2,05 und 1,90 ermittelt. Dennoch hält Césaro die exponentielle Formel für wahrscheinlicher, weil die parabolische Formel für eine gegebene Temperatur eine kleinste Geschwindigkeit annimmt, während es a priori wahrscheinlich ist, daſs die Geschwindigkeit mit T unbestimmt abnehmen muſs. Um diese Frage endgültig zu lösen, hat Vf. Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit bei mittleren Temperaturen, besonders unter 15° angestellt. Bei 0° würde die mittlere Geschwindigkeit nach der exponentiellen Formel: $v = \frac{\mu}{2^{0{,}75}} = 0{,}5946\,\mu$ sein, während die parabolische Formel: $v_0 = 0{,}775\,\mu$ verlangen würde. Vf. hat thatsächlich bemerkt, daſs die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Elastizität der Angriffsoberfläche in Zusammenhang steht, und daſs dieselbe mit der Temperatur, wie Vf. schon früher beobachtete, gemäſs einer Exponentialformel variiere. An Stelle des früheren Ausdruckes:

$$v = \mu \,.\, 2^{\frac{t-15}{20}} \quad \text{muſs:} \quad v = \mu \,.\, 2^{\frac{t-15}{14{,}27}}$$

gesetzt werden, wie Vf. durch Vervollkommnung der Methode zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeiten gefunden hat. Innerhalb der Temperaturgrenzen von 0° u. 45° hat sich die exponentielle Gleichung als richtiger Ausdruck der Thatsachen erwiesen, während von 55° an aufwärts infolge des Ungestüms der Rk. durch Beobachtung von der Berechnung abweichende Zahlenwerte erhalten werden. Es hat sich ferner herausgestellt, daſs eine gleich gute Übereinstimmung von Beobachtung u. Berechnung stattfindet bei Schnitten, welche parallel oder vertikal zur optischen Axe oder endlich tangential zur stumpfen Kante $b_1$ des Spates geführt wurden, während die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit eines tangential zur spitzen Kante geführten Schnittes ungenau ausfiel, da die Lag. des Spates dann unregelmäſsig von statten ging. — Die Unterss. zeigen, daſs die Reaktionsgeschwindigkeit des Spates in einer Säure nicht nur von der chemischen Natur des Minerales abhängig ist, sondern

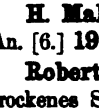
auch eine Funktion der Elastizität darstellt u. mit der Temperatur gemäfs einer Exponentengröfse variiert. (BPar. [3.] **3**. 177—184. 20/2.) HEFELMANN.

## Organische Chemie.

**H. Malbot**, *Über die Entstehung von Propylenjodid bei der Behandlung von Glycerin mit Jod und Phosphor.* (An. [6.] **19**. 345—69. — C. **88**. 1348.) ARENDT.

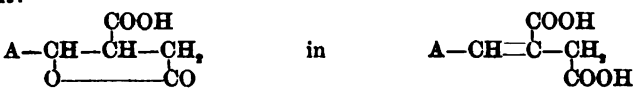
**H. Malbot** und **L. Gentil**, *Einwirkung von Zinkchlorid auf Isobutylalkohol.* (An. [6.] **19**. 370—406. — C. **89**. I. 780.) ARENDT.

**Robert Demuth** und **Victor Meyer**, *Über Nitroäthylalkohol* (s. **89**. I. 149). Trockenes Silbernitrit ($1^1/_4$—$1^1/_2$ Mol.) giebt beim Eintragen in Glycoljodhydrin in lebhafter Rk. *Nitroäthylalkohol*, welcher aus dem noch Nitroessigsäure, infolge der oxydierenden Wirkung der sich entwickelnden salpetrigen Dämpfe, enthaltenden Rohprodukt in Form seiner *Natriumverbindung*:



(verpufft bei 120°, weifses mit konz. Salpetersäure explodierendes Pulver) durch Ausfällen mit alkoh. Natron aus der absolut alkoh. Lsg. gewonnen wird. Der mittels verd. Schwefelsäure aus der Natriumverb. erhaltene freie Nitroweingeist ist ein gelbliches Öl, nicht flüchtig, D. 1,1691, vom Molekulargewicht entsprechend der Formel $C_3H_5NO_3$. Gegen Ätznatron, gegen Diazobenzol und gegen salpetrige Säure verhält sich der Körper vollständig seiner Konstitution entsprechend, indem aus der Natriumverbindung mittels Diazobenzolchlorid der Azokörper $C_6H_5—N_2—CHNO_2—CH_2O$ (F. 104°, gelbrote Nadeln) und mittels Diazobenzolsulfosäure der Azofarbstoff $NaSO_3—C_6H_4—N_2—CHNO_2—CH_2OH$ (dunkelrot) gewonnen wurde. Der rohe Nitroäthylalkohol lieferte infolge seines Gehaltes an Nitroessigsäure mit Diazobenzolchlorid das Benzolazonitromethan, $C_6H_5—N_2—CH_2NO_2$ (F. 153°, kirschrote Nadeln) in so reichlicher Menge, dafs die Nitroessigsäure wohl die Hauptmenge des Rohnitroäthylalkohols ausmacht; welche aber wegen ihres in A. löslichen Natriumsalzes nicht bei Zusatz von alkoh. Natronlauge mit ausgefällt wird. Salpetrige Säure liefert mit Nitroäthylalkohol neben Methylnitrolsäure, $NO_2—CH=NOH$ (aus der Nitroessigsäure entstanden), Glykolsäure (aus primär entstandener Nitrolsäure des Nitroalkohols, $HO—CH_2—C(NO_2)(NOH)$ durch Zers.) — Gegen Reduktionsmittel verhält sich der Nitroäthylalkohol anders, als die einfachen Nitroverbindungen, indem die Rkk. der Hydroxylgruppe wohl eintreten, aber die Prodd. nicht isoliert werden konnten; so konnte das Chlorid, $CH_2Cl—CH_2NO_2$, nur als unreines und undestillierbares Öl erhalten werden, während doch die $\alpha$-Halogennitroäthane flüchtige, gut charakterisierte Substanzen darstellen. (A. **256**. 28—49. 24/1. [8/11.] 89.) WACHTER.

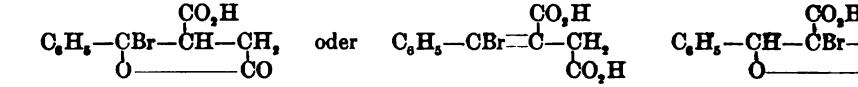
**Rudolph Fittig**, *Über Laktonsäuren, Laktone und ungesättigte Säuren.* II. *Einwirkung von Natrium und Natriumäthylat auf die Ester von Laktonsäuren und auf die Laktone* (Fortsetzung **90**. I. 383). Wie der Terebinsäureester (Dimethylparaconsäureester) nach ROSER (A. **220**. 254) und FROST (A. **226**. 363) mittels metallischen Natriums oder Natriumäthylats in das Natriumsalz des sauren Terakonsäureesters übergeführt wird, so werden auch die analog konstituierten Parakonsäuren in die ihnen isomeren ungesättigten zweibasischen Säuren (substituierte Itakonsäuren) durch Behandeln der Ester mit Natrium oder Natriumäthylat und Verseifen des Produktes umgewandelt:



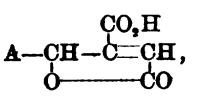
subst. Parakonsäure. subst. Itakonsäure.

Diese Umlagerung findet im geringen Maſse auch bei der trockenen Destillation der Parakonsäuren statt (**90**. I. 383). Mit Ausnahme der Teraconsäure und der Isobutylitakonsäure gehen diese Säuren unter Addition von Wasserstoff in substituierte Bernsteinsäuren über, und werden durch Brom in die Laktonsäuren unter Bromsubstitution zurückverwandelt. Mit Salzsäure, Bromwasserstoffsäure oder Schwefelsäure findet bei ihnen im Gegensatz zu Terakonsäure, welcher sie sich im chemischen Verhalten sonst anschlieſsen, diese Rückverwandlung nicht statt. Mit Brom liefert die Phenylitakonsäure Phenylbromparakonsäure I oder intermediär II als Hauptprodukt und Phenylisobromparakonsäure III.

I. II. III.



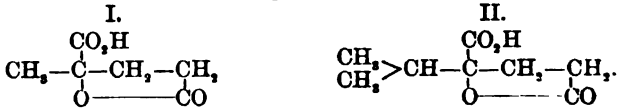
bei Formel II wird angenommen, daſs die Laktonbindung erst in dem Momente erfolgt, wenn der nascierende Wasserstoff das Bromatom aus dem Molekül loslöst. Die aus Propyl- und Isobutylitakonsäure erhaltenen gebromten Säuren liefern beim Kochen mit W. die der Akonsäure und Terebilensäure entsprechenden ungesättigten Laktonsäuren von der wahrscheinlichen Formel:



welche durch Wasserstoff in die gesättigten Parakonsäuren zurückverwandelt werden. Im Gegensatz hierzu liefern die gebromten Phenylparakonsäuren beim Kochen mit W. nur Kohlensäure und die einbasische Benzoylpropionsäure, da die aromatischen Parakonsäuren leicht das im Laktonring befindliche Carboxyl abspalten. Andere noch nicht abgeschlossene Verss. zeigten, daſs die Dibromide aller $\beta$-$\gamma$-ungesättigten Säuren beim Kochen mit W. zuerst gebromte Laktone, dann teils Oxylaktone, teils unter Abspaltung von HBr ungesättigte Laktone liefern, welch' letztere unter Aufnahme von W. in Ketonsäuren übergehen. So entsteht aus dem Dibromid der Phenylisocrotonsäure zunächst Phenylbrombutyrolakton und schlieſslich Benzoylpropionsäure — Rkk., welche das Verhalten der Phenylbromparakonsäuren erklären.

Die *Terpenylsäure*, deren Ester mit Natriumäthylat, bezw. metallischem Natrium nach folgender Gleichung: $2C_5H_{12}O_4 = C_{10}H_{22}O_7 + H_2O$, zwei isomere *Diterpylsäuren*, $C_{10}H_{22}O_7$, liefert, ist wohl keine Parakonsäure. Derselben ähnlich verhält sich die von TÜMPEL aus Lävulinsäure, Blausäure und Salzsäure erhaltene *Methylglutolaktonsäure* I, von welcher die Terpenylsäure II vielleicht die Isopropylverb. ist:

I. II.



Die Diterpylsäuren gehen beim Kochen mit verd. Salzsäure unter Abspaltung von Kohlensäure in Dilaktone, $C_{15}H_{22}O_5$, diese beim Kochen mit Basen in Salze, $C_{15}H_{24}O_7M'_2$, diese mittels Salzsäure in Laktonsäuren, $C_{15}H_{24}O_8$, u. diese sehr leicht unter Abspaltung von W. wieder in die neutralen Dilaktone über. Alle diese Verbb. krystallisieren ausgezeichnet. — Die einfachen Laktone zeigen gegen Natrium ein dem Terpenylsäureester ähnliches Verhalten. So liefern Valerolakton u. Caprolakton mit Natriumäthylat nach den Gleichungen:

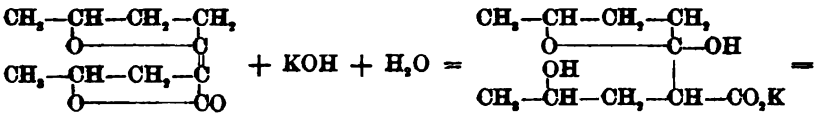
$$2C_5H_8O_2 = C_{10}H_{14}O_2 + H_2O$$
$$2C_6H_{10}O_2 = C_{12}H_{18}O_3 + H_2O$$

laktonartige Körper, welche beim Kochen mit Basen in Salze $C_{10}H_{15}O_4M'$ und $C_{12}H_{19}O_4M'$ übergehen, aus welch' letzteren den benutzten Laktonen polymere Säuren isoliert werden. Diese sind unbeständig, werden aber *nicht* unter Abspaltung von W. in die Laktone zurückverwandelt, sondern liefern beim gelinden Erwärmen für sich oder mit salzsäurehaltigem W. unter *Kohlensäureabspaltung* die neutralen *Oxetone*:

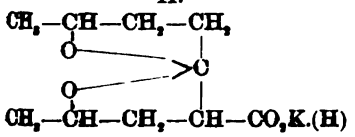
$$C_{10}H_{16}O_4 = C_9H_{16}O_2 + CO_2$$
$$C_{12}H_{20}O_4 = C_{11}H_{20}O_2 + CO_2.$$

Die Oxetone sind außerordentlich beständig, enthalten keine OH-Gruppe, liefern keine Additionsprodd. u. lassen in charakteristischer Rk. mittels rauchender Bromwasserstoffsäure in der Kälte das eine Sauerstoffatom durch zwei Bromatome ersetzen, welche Verbb. $C_9H_{16}OBr_2$ u. $C_{11}H_{20}OBr_2$ aber beim Kochen mit W. sofort wieder zu den Oxetonen regeneriert werden. Die Konstitution letzterer Verbb. ist noch nicht sicher erkannt. Wenig wahrscheinlich ist es, daſs die aus den kondensierten Laktonen entstehenden Säuren noch $\gamma$-Oxysäuren sind, u. wird nach Vf. das Verhalten derselben verständlich, wenn man annimmt, daſs die Anlagerung und Abspaltung von W. schon beim Erwärmen der kondensierten Laktone I mit wss. Alkalien erfolgt. Die so z. B. entstandene *Divalonsäure (Dimethyloxetoncarbonsäure)* II geht dann unter Kohlensäureabspaltung in *Dimethyloxeton* III über, wobei zu bemerken ist, daſs Vf. den symmetrischen Doppelring IV mit *Oxeton* bezeichnet.

I.

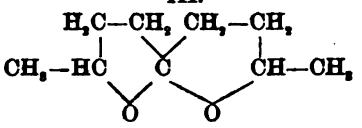


II.

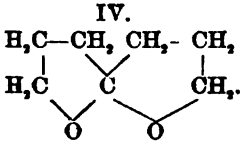


$+ H_2O;$

III.

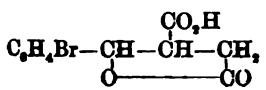


IV.



Der Terpenylsäureester liefert in nur scheinbar den Laktonen analog verlaufenden Rkk. keine einfachen Oxetonderivate, sondern Verbb. mit zwei wirklichen Laktonringen, welche entweder komplizierte Ketone (wenn entsprechend der Acetessigestersynthese entstanden) sind oder unter der Annahme, daſs obige Terpenylsäureformel richtig ist, durch analoge Laktonkondensation hervorgegangene Verbb. sind — Fragen, welche vielleicht durch die Untersuchung der Methylglutolaktonsäure beantwortet werden. (A. **256**. 50—63. 24/1. [15/9. 89.] Straſsburg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

**Hugo Leoni**, *Phenylparakonsäureäthylester* (siehe R. FITTIG, **90**. I. 383). Phenylparakonsäureäthylester (K. 250—252° bei 25 mm Druck, schweres, farbloses Öl von aromatischem Geruche u. brennendem Geschmacke) giebt mit metallischem Natrium, bezw. in besserer Ausbeute mit Natriumäthylat bei *vollständigem* Ausschluſs von W. *Phenylitakonsäure*, $C_6H_5—CH=C(CH_2.CO_2H)(CO_2H)$ (F. 172°, Prismen, ll. in heiſsem W., wl. in Ä., zweibasisch, liefert gut charakterisierte Salze u. einen *Äthylester*, K. 315°). Verhalten der Phenylitakonsäure: a. gegen Schwefelsäure u. W. (1 : 1), beim Kochen: es entsteht zunächst Phenylparakonsäure, welche unter Kohlensäureabspaltung in Phenylbutyrolakton (F. 37°) übergeht; b. gegen Brom (s. R. FITTIG): Prodd., Phenylbromparakonsäure (F. 99°, rhombische Prismen) u. Phenylisobromparakonsäure (F. 144°, rhombische, dreikantige Tafeln), welche beim Kochen mit W. Benzoylpropionsäure, $C_{10}H_{10}O_3$ (F. 116°) liefern. — Schlieſslich erhielt Vf. durch Einw. von Brom auf die isomere Phenylparakonsäure die Bromphenylparakonsäure:



(F. 141,5°, silberweiſse Nadeln, ll. in A. u. Lg.), welche das Brom im Benzol enthält, da sie beim Kochen in alkal. Lsg. Brom nicht abgiebt. (A. **256**. 63—87. 24/1. [15/9. 89.] Straſsburg. Chem. Univ.-Lab.) WACHT.

**Adolf Baeyer,** *Über die Konstitution des Benzols.* 3. Abhandlung. **Hans Rupe,** *Über die Reduktionsprodukte der Dichlormukonsäure* (siehe **88.** 713, 740, 831; **89.** II. 31; **90.** I. 457, Übersicht). Zum Beweise des von BAEYER aufgestellten Satzes: „Die ungesättigten Hydroterephtalsäuren enthalten *nur doppelte* Bindungen, welche sich ebenso verhalten, wie die der ungesättigten Säuren der aliphatischen Gruppe mit offener Kette", wurde das Verhalten der Dichlormukonsäure mit jenen verglichen (**89.** II. 31), wobei sich vollständige Übereinstimmung ergab. Vorliegende Unters. beweist nun, daſs die beiden in der Dichlormukonsäure vorhandenen Chloratome keinen Einfluſs auf den Verlauf der Rk. ausüben, indem sich sowohl die letztere, als auch die chlorfreie, eigentliche Mukonsäure (s. u.) gleich verhalten. Die Dichlormukonsäure, $CO_2H—CH=CCl—CCl=CH—CO_2H$, wird mittels Natriumamalgam bei *niedriger* Temp. zu *$\Delta^{\beta\gamma}$-Hydromukonsäure*, $HOCO—CH_2—CH=CH—CH_2—COOH$, (F. 195°, weiſse Nadeln, bezw. zugespitzte Prismen) reduziert, welche ihrerseits beim Kochen mit Natronlauge die stabile, isomere *$\Delta^{\alpha\beta}$-Hydromukonsäure*, $HO—CO—CH=CH—CH_2—CH_2—CO_2H$ (F. 168—169°, Blättchen), liefert. Beim *Kochen* mit Natriumamalgam geht sowohl die *$\Delta^{\beta\gamma}$*-Hydromukonsäure, als auch die Dichlormukonsäure über *$\Delta^{\alpha\beta}$*-Hydromukonsäure in Adipinsäure (F. gegen 148°, federförmige, weiſse Nadeln) über. Die Konstitution der beiden isomeren Hydromukonsäuren ergiebt sich aus ihren Oxydationsprodd.: Malonsäure, bezw. Bernsteinsäure. Das Bromadditionsprod. der *$\Delta\beta\gamma$*-Säure, die *$\beta\gamma$*-Dibromadipinsäure, $HO.CO—CH_2—CHBr—CHBr—CH_2—CO_2H$ (F. 190°, Nadeln) geht beim Behandeln mit alkoh. Kali unter Bromwasserstoffabspaltung in die *Mukonsäure:* $CO_2H—CH=CH—CH=CH—CO_2H$ (F. über 260°, weiſse Nadeln, wl. in W., l. in heiſs. A. und Eisessig) über, wobei zu bemerken ist, daſs die von LIMPRICHT (A. **165.** 274) beschriebene, einbasische Mukonsäure vom Vf. mit Mukolaktonsäure bezeichnet wird. Die Mukonsäure wird *ebenso* wie die Dichlormukonsäure bei der Reduktion zunächst in die *$\Delta$* -Hydromukonsäure verwandelt, so daſs also die beiden Chloratome auf den Gang der Reduktion *keinen* Einfluſs ausüben; es lagern sich hierbei die Wasserstoffatome an beide *$\alpha$*-Kohlenstoffatome:

$$\underset{\alpha}{CO_2H—CH}=\underset{\beta}{CH}—\underset{\beta_1}{CH}=\underset{\alpha}{CH}—CO_2H + H_2' = CO_2H—CH_2—CH=CH—CH_2—CO_2H.$$

Da nun die Reduktion der *$\Delta^{1,4}$*-Dihydroterephtalsäure zu *$\Delta^1$*-Tetrahydrosäure genau ebenso u. mit derselben Leichtigkeit verläuft, da ferner letztere nicht weiter reduzierbar ist u. beim Kochen mit Natronlauge genau ebenso eine Wanderung der doppelten Bindung wie die *$\Delta^{\beta\gamma}$*-Hydromukonsäure beim Übergange in die *$\Delta^{\alpha\beta}$*-Säure erleidet, so ist auch die Konstitution der betr. Dihydrosäure u. der Mukonsäure dieselbe, so daſs die erstere die Konstitution *$\Delta^{1,3}$* besitzt u. die der *$\Delta^{\beta\gamma}$* entsprechende Tetrahydrosäure die *$\Delta^2$*-Säure ist. Ein ähnliches Verhalten wurde von FITTIG u. seinen Schülern bei der der Mukonsäure analog konstituierten Piperinsäure:

$$C_6H_2\begin{cases}O\\O\end{cases}CH_2$$
$$\quad\quad CH=CH—CH=CH—CO_2H$$

(**87.** 1035) beobachtet. Schlieſslich seien u. a. folgende Derivate erwähnt: 1. Dichlormukonsäuremethyläther (F. 156°, weiſse Blättchen); 2. *$\beta\gamma$*-Dibromadipinsäuremethyläther, $C_8H_{12}Br_2O_4$ (F. 78°, Nadeln); 3. *Mukonsäuredimethyläther*, $C_8H_{10}O_4$ (F. 154°, Nadeln); 4. Tetrabromadipinsäure, $C_6H_4Br_4O_4$ (bräunt sich gegen 230° u. verkohlt gegen 250°, Blättchen). (A. **256.** 1—28. 24/1. [29/10. 89.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) WACHTER.

**E. Guinochet,** *Dibromcarballylsäure.* Bei der Darstellung der Tribromcarballylsäure (vgl. **90.** I. 315), $C_{12}H_5BrO_{12}Br_2$, bildet sich auch, wie Vf. jetzt gefunden hat, eine Dibromcarballylsäure, $C_{12}H_6O_{12}Br_2 + HO$. Dieselbe bildet feine Krystallnadeln, welche in W., A. u. Ä. sll. sind. Das Kalisalz dieser Säure ist $C_{12}H_5K_2O_{12}Br_2 + 6HO$ u. stellt ein ll. krystallinisches Pulver dar. Das Kalksalz, $C_{12}H_5Ca_2O_{12}Br_2 + 4HO$, u. das Barytsalz, $C_{12}H_5Ba_2O_{12}Br_2 + 5HO$, sind amorph. Die freie Dibromcarballylsäure schm. unter 100° mit Entwickelung von HBr-Dämpfen. Läſst man auf die-

selbe Na-Amalgam einwirken, so erhält man gewöhnliche Carballylsäure, was insofern bemerkenswert ist, als man mit der Tribromcarballylsäure bei derselben Rk. eine mit der gewöhnlichen Carballylsäure nur isomere Säure erhält (vgl. **90**. I. 156). (Cr. **110**. 350—52. [17/2.*].) SACHSSE.

**A. Terreil**, *Schmelz- und Erstarrungspunkte einiger Fette und ihrer Gemische.* Vf. hat ein besonderes Thermometer konstruiert zur exakten Bestimmung von F. u. E. der Fette. Dasselbe ist ein gewöhnliches Thermometer, in halbe u. ganze Grade geteilt, mit grofsem inneren Durchmesser. Das Hg-Reservoir von sehr dünnem Glase ist flach: 2 cm hoch, 1 cm breit u. 0,5 cm dick. Die relativ grofse M. von Hg gestattet bei der Abkühlung nach dem Schmelzen ein ganz langsames Sinken der Hg-Säule u. den E. exakt zu ermitteln; andererseits gelingt es leicht, die Hg-Säule bei einer bestimmten Temperatur festzuhalten. Zur Ausführung der Bestimmung taucht man die auf's feinste ausgezogene Spitze eines Glasstabes in eine Probe des geschmolzenen Fettes, bringt ein ganz kleines Fetttröpfchen auf die Oberfläche des Hg-Reservoirs des Thermometers und erhitzt dasselbe langsam bis zur klaren Schmelze. Die erste Schmelzung findet immer bei einer 1—2° niedrigeren Temperatur statt, als die zweite, weil bei letzterer der Fetttropfen inniger mit dem Thermometerglase verbunden ist. Durch Anwendung so minimaler Fettmengen verhindert Vf. die Überhitzung der M. — Vf. giebt noch eine Anzahl Resultate an, welche er mit seinem Thermometer bei reinen Fetten u. Gemischen erhalten hat. (BPar. [3.] **3**. 195—200.) HEFELMANN.

**G. Patein**, *Untersuchungen über die Sulfine.* Vf. hatte früher (**88**. 541) die Darstellungsweise von Doppelcyaniden von Sulfinen u. Silber kennen gelehrt u. beschreibt jetzt vier dieser Verbb. I. $(CH_3)_2SCN.AgCN$, weifse, nicht zerfliefsliche Nadeln, l. in W. unter partieller Zers., ll. in A., unl. in Ä., F. 145—146°. Destilliert man die wss. Lsg. mit wenig überschüssigem KCN, so tritt Zers. in $NH_3$ u. $(CH_3)_2S$ ein. II. $(C_2H_5)_2SCN.AgCN$, zerfliefsliche Krystallmasse oder Nadeln, ll. in A., F. 25—26°. III. $(CH_3)_2C_2H_5.SCN.AgCN$, sehr zerfliefsliche Krystallmasse, l. in A., F. 78—79°. IV. $(C_2H_5)_2CH_2SCN.AgCN$, ungemein zerfliefsliche Verb., F. 45—46°. Weder durch Einw. von KCN, noch von $H_2S$ gelangte Vf. zu den Sulfincyaniden; auch der Versuch der synthetischen Darst. aus äquimolekularen Mengen Acetonitril oder Carbylamin u. $(CH_3)_2S$, bezw. $(C_2H_5)_2S$ mifslang. Vf. gelangte zum Ziele durch Einw. von wss. HCN auf Trimethylsulfinhydroxyd, $(CH_3)_2SOH$. Die Trimethylsulfincyanid, $(CH_3)_2SCN$, stellt kleine würfelförmige, zerfliefsliche Krystalle dar, l. in W. u. A., unl. in Ä. Das Cyanid bildet mit AgCN das oben beschriebene Doppelcyanid, mit AgJ die Verb. $(CH_3)_2SCN.AgJ$ u. ist ein wahres Salz, das beim Erhitzen der wss. Lsg. auf 160° mit Kalilauge zers. wird, unter Bildung von $(CH_3)_2S$ u. $CH_3NH_2$. Die übrigen Sulfincyanide werden auf dieselbe Weise dargestellt, sind aber schwer rein zu erhalten.

$(CH_3)_2S.ZnBr_2$ erhielt Vf. durch Einw. von Zn auf $(CH_3)_2SBr_2$ als farblose Fl. von neutraler Rk., l. in W. u. A., unl. in Ä. Giebt mit $HgCl_2$ die Verbindung $(CH_3)_2SHg<^{Br}_{Cl}$ als weifsen Nd. Vf. studierte ferner die Einw. von Silberacetat u. Natriumäthylat auf Sulfine. Trimethylsulfinjodid lieferte bei Behandlung mit Silberacetat Jodsilber und Trimethylsulfinacetat, mit Natriumäthylat Jodnatrium und Methylsulfid.

Durch Einw. von wss. $NH_3$ auf $(CH_3)_2SBr_2$ hatte Vf. beim Verdunsten im Vakuum über $H_2SO_4$ das Sulfoxyd $(CH_3)_2SO$ erhalten, durch Destillation der $NH_3$-Lsg. wurde etwas $(CH_3)_2S$ entbunden, während der Rückstand auf Zusatz von HCl in $NH_4Cl$ u. $(CH_3)_2SBr_2$ zers. wurde; letzteres verbindet sich also nicht, wie Bromäthylen, mit $NH_3$. Ebenso verhält sich das Trimethylsulfinjodid gegenüber $NH_3$.

Durch Einw. von 1 Mol. Br auf 1 Mol. $(C_2H_5)_2S$ erhält man neben einer Reihe

bromierter Derivate $(C_2H_5)_2SBr_2$, eine Fl. von starkem, zu Thränen reizendem Knoblauchgeruch, welcher letzterer beim Übersättigen mit wss. $NH_3$ verschwindet. Bei der Destillation der Fl. geht ein mit W. wenig mischbares, in der Kälte erstarrendes Öl über. Weiſse kleine, in W. fast unl. Krystalle vom F. 73—74°, welche mit Säuren in W. l. Salze liefern. Zus. $C_7H_{16}N_2S$; dieselbe soll noch aufgeklärt werden. (BPar. [3.] **3**. 164—71. 20/2. Paris. Labor. Gautier.) HEFFELMANN.

**J. Ville**, *Über Dioxyphosphinsäure und oxyphosphinige Säuren.* Bei der Einw. von unterphosphoriger Säure auf Aldehyde entstehen, wie Vf. früher (**88**. 1504; **89**. I. 318) gezeigt hat, die trivalenten u. einbasischen Dioxyphosphinsäuren, gleichzeitig bilden sich dabei auch die divalenten u. einbasischen, oxyphosphinigen Säuren. Die Dioxyphosphinsäuren entstehen durch direkte Vereinigung von zwei Molekülen des Aldehyds mit einem Molekül unterphosphoriger Säure (I) u. die oxyphosphinigen Säuren durch Vereinigung beider in gleichen Molekülen:

(Cr. **110**. 348—50. [17/2.*].) SACHSE.

**Emil Fischer**, *Synthese der Mannose und Lävulose.* (Auszugsweise bereits **89**. II. 672, vgl. über Mannose, Übersicht **89**. II. 777, über Lävulose **89**. II. 728.) Das Mannonsäurelakton (**90**. I. 257) vereinigt sich mit dem nur optisch verschiedenen Lakton des Arabinosecarbonsäurelaktons zu einer inaktiven Substanz. Sowohl die beiden aktiven als auch die inaktive Form können in die zugehörigen Zucker (Aldehyde) und sechswertigen Alkohole verwandelt werden, der inaktive Mannit ist identisch mit dem $\alpha$-Akrit, dem sechswertigen A. aus $\alpha$-Akrose (**89**. II. 778).

*Zur Nomenklatur der Zucker und ihrer Derivate* schlägt Vf. vor, alle Verbb. einer Reihe, welche ineinander überführbar sind, durch die Buchstaben *d* (dextro), *l* (lävo) und *i* (inaktiv) zu bezeichnen, je nachdem der Aldehyd (Zucker) der Reihe das eine oder andere optische Verhalten zeigt. Jeder einzelnen Verb. beizufügen, ob sie rechts oder links dreht, ist nicht ratsam, weil die Richtung der Drehung in einer und derselben Reihe sich ändern kann. Z. B. drehen die Hydrazone der Mannosen umgekehrt wie diese selbst.

Für die Mannoseabkömmlinge ergiebt sich folgende Übersicht:

| *d-Reihe* | *i-Reihe* | *l-Reihe* |
|---|---|---|
| *d-Mannose* gewöhnl. Mannose dreht rechts | *i-Mannose* | *l-Mannose* dreht links |
| *d-Mannosephenylhydrazon* dreht links | *i-Mannosephenylhydrazon* | *l-Mannosephenylhydrazon* dreht rechts |
| *d-Mannonsäure* | *i-Mannonsäure* | *l-Mannonsäure (Arabinosecarbonsäure)* |
| *d-Mannonsäurelakton* dreht rechts | *i-Mannonsäurelakton* | *l-Arabinosecarbonsäurelakton* dreht links |
| *d-Mannit* dreht bei Ggw. von Borsäure rechts | *i-Mannit* | *l-Mannit* dreht bei Ggw. von Borsäure rechts |
| *d-Phenylglykosazon* gew. Glykosazon dreht in Eg. links. | *i-Phenylglykosazon* | *l-Phenylglykosazon* dreht in Eg. rechts. |

Alle Derivate der Mannitreihe — mit vorläufiger Ausnahme des Traubenzuckers und seiner Derivate, können synthetisch erhalten werden, wie aus der Tabelle ersichtlich. Wahrscheinlich ist auch die Synthese des Traubenzuckers sehr bald möglich,

da Glykonsäure mit Chinolin auf 170° erhitzt in Mannonsäure übergeht u. der Vorgang anscheinend auch umgekehrt erfolgt.

*α-Akrose* (aus Akroleïnbromid, aus Glycerose, aus Formaldehyd)
| durch Erhitzen mit essigsaurem Phenylhydrazin,
*i-Phenylglykosazon*
| durch Spaltung mit HCl,
*i-Glykoson*
| durch Reduktion mit Zn und Essigsäure,
*i-Lävulose*
| durch Gärung mit Bierhefe,

*l-Lävulose* — *i-Mannit (α-Akrit)*
| durch Oxydation mit $HNO_3$,
*l-Phenylglykosazon* d. Spalt. m. Strychnin und Morphin — *i-Mannose*
| durch Oxydation mit Brom,
*i-Mannonsäure*

*l-Mannonsäure (Arabinosecarbonsäure)* — *d-Mannonsäure*
| durch Reduktion, | durch Reduktion,
*l-Mannose* — *d-Mannose*
| durch weitere Reduktion, d. weitere Reduktion | durch Phenylhydrazin,
*l-Mannit*

*d-Mannit* durch HCl — *d-Phenylglykosazon* durch Reduktion
*d-Glykoson* durch Reduktion — *Isoglykosamin* d. salpetrige Säure
*d-Lävulose.*

*l-Mannose* wird aus Arabinosecarbonsäurelakton durch Reduktion mit Na-Amalgam gewonnen (vgl. **89**. II, 680), sll. in W., wl. in A., zll. in Methylalkohol, Phenylhydrazon, $C_{12}H_{18}N_2O_5$, F. 195° unter Zers. bei raschem Erhitzen, l. in 40 Tln. sd. W., mit essigsaurem Phenylhydrazin erhitzt, bildet es *l*-Phenylglykosazon. Bierhefe vergärt *l*-Mannose jedenfalls sehr schwer, vielleicht gar nicht.

*l-Mannit.* Bei weiterer Reduktion, am besten unter Isolierung der *l*-Mannose erhält man *l*-Mannit, welcher dem gewöhnlichen Mannit sehr ähnlich ist und 2° niedriger schm. *i*-Mannonsäure entsteht, wie schon bemerkt, in Lsg. durch Mischen von Arabinosecarbonsäurelakton und Mannonsäurelakton, beim Verdampfen bleibt *i*-Lakton, F. 155°, schmeckt süfs, reduziert FEHLING'sche Lsg. nicht, $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$, Nadeln, l. in 60—70 Tln. sd. W. *i*-Mannonsäurephenylhydrazid, $C_{12}H_{18}N_2O_6$, kochsalzähnliche Krystalle, wl. in h. W., swl. in A., F. 230° unter Zersetzung.

*Die Spaltung der i-Mannonsäure* erfolgt sowohl — wenngleich unvollkommen — durch Vergärung mit Penicillium glaucum, als auch durch Strychnin. Das Strychninsalz der Arabinosecarbonsäure ist in A. schwerer l. als das der *d*-Mannonsäure. Vollständige Trennung wird dann durch Morphin erreicht. Beim Kochen des Laktongemisches mit 3 Tln. Morphin setzt sich das *d*-mannonsaure Salz nach längerem Stehen in Nadeln ab, welche aus Methylalkohol umkrystallisiert werden.

*i-Mannose* wird wie *l*-Mannose aus dem *i*-Lakton erhalten und bildet einen Sirup, sll. in W., swl. in A., zll. in h. Methylalkohol, Hydrazon, $C_{12}H_{18}N_2O_5$, F. 195°, wl. Bierhefe vergärt rasch unter Verzehrung der *d*-Mannose. Das *i*-Phenylglykosazon,

$C_{18}H_{22}N_4O_4$, gelbe Nadeln aus A., F. 217—218°, l. in 250 Tln. sd. A., ist identisch mit *α*-Akrosazon, welche Verb. in Zukunft *i*-Phenylglykosazon heifsen soll.

*i-Mannit* (*α*-Akrit), $C_6H_{14}O_6$, schm. 3° höher als Mannit, bei 170° (C.) Prismen aus h. Methylalkohol, all. in W., zll. in h. Eg., wl. in Methyl- und Äthylalkohol.

Zur *optischen Untersuchung* löst man 0,1 g Hydrazon in 1 ccm kalter konz. HCl, verd. sofort mit 5 ccm W. und prüft im 1 Dezimeterrohr, die Drehung beträgt etwa 1,2°, verschwindet aber allmählich, weil Spaltung in die weniger drehenden Zucker erfolgt. Die Osazone werden im 1 Dezimeterrohr geprüft, nachdem 0,1 g in 12 g warmem Eg. gel. und die Lsg. sofort gekühlt wurde, die Drehung beträgt 0,85°. *d-* und *l*-Mannit drehen merklich nur bei Ggw. von Borsäure, und zwar 0,85°, wenn 0,15 g mit 0,37 g Borax in 5 ccm W. gel. werden. Die Mannonsäurelaktone 0,1 g in 5 ccm W. drehen um 1,04°. Überhaupt bildet das Drehungsvermögen der Hydrazone etc. ein wertvolles Hilfsmittel zur Erkennung.

Die *Konstitution der α-Akrose* ist nicht die des *i*-Mannits, $CH_2OH.CHOH.CHOH.CHOH.CHOH.COH$, sondern die der *i*-Lävulose, $CH_2OH.CHOH.CHOH.CHOH.CO.CH_2OH$. Diese ist identisch mit dem aus *α*-Akrosazon regenerierten Zucker. Gleiches scheint mit dem ursprünglich gebildeten Zucker vor Verwandlung in das *α*-Akrosazon der Fall zu sein. Aufserdem wird dies durch Vergärung mit Bierhefe, welche *l*-Lävulose übrig läfst, bewiesen.

In welcher Weise diese Feststellung für die Synthesen der optisch-aktiven zu verwenden ist, zeigt die oben mitgeteilte Tabelle, in betracht kommen zwei Methoden: Partielle Vergärung des *i*-Zuckers durch Pilze oder Oxydation des *i*-Mannits zu *i*-Mannonsäure, welche als Strychninsalz gespalten wird.

Natürlich vorkommende Zucker müssen nunmehr auch auf das optische Verhalten geprüft werden, Vf. ist zur Ausführung erbötig. Interessant scheint vor allem auch die Frage, ob die Pflanze aufser Traubenzucker und Fruchtzucker auch die Zucker der *l-* und *i*-Mannitreihe bereitet, eventuell ob auch als Reserverstoff nicht nur als Auswurfstoff wie die zur *l*-Reihe gehörige Arabinose. Vf. hält es für möglich, dafs auch die Pflanze zunächst inaktive Zucker bereitet und diese spaltet. Während die *d*-Glieder in Kohlenhydrate etc. verwandelt werden, dienen die *l*-Derivate noch unbekannten Zwecken. (B. **23**. 370—94. 24/2. [8/2.] Würzburg. Univ.-Laboratorium.) WAGNER.

**Pétricou**, *Über eine neue Chlorierungsmethode in der aromatischen Reihe.* Vf. hat die Methode zur Chlorierung aromatischer Verbb. mittels Chlorzinn von SMITH dahin modifiziert, dafs er Chlorzinn in statu nascendi auf die KW-stoffe einwirken läfst. Die Chlorierung verläuft unter diesen Umständen völlig glatt, ohne Verkohlung, u. schneller als nach allen anderen Vorschriften. Man erwärmt die KW-stoffe, nach Angabe des Vf's., mit granuliertem Sn im Cl-Strome am Rückflufskühler gelinde; die gebildete Reaktionswärme bringt z. B. Bzl. schon allein ins Kochen. Es bildet sich $SnCl_4$, das gemäfs folgender Gleichungen auf Bzl. einwirkt u. wieder regeneriert wird:

$$C_6H_6 + SnCl_4 = C_6H_5Cl + HCl + SnCl_2;$$
$$SnCl_2 + Cl_2 = SnCl_4.$$

Aus 400 ccm Bzl. u. 240 g Sn erhielt Vf. nach 90 stündiger Reaktionsdauer 514 g $C_6H_2Cl_4^{1.2.4.5.}$, F. 137—138°, u. 48 g $C_6HCl_5$, F. 85°; nach 36 stündiger Einw. 142 g $C_6H_4Cl_2^{1.4.}$, F. 53°, u. 114 g $C_6H_3Cl_3^{1.2.4.}$. Die chlorierten Benzole lassen sich durch Auswaschen mit h. W. vollständig u. leicht von $SnCl_4$ u. HCl trennen. — Vf. will die neue Methode für die Chlorierung der Homologen des Bzls. anwenden. (BPar. [3.] **3**. 189—91. Bukarest. Org. Labor.) HEFELMANN.

**L. Edeleano** und **Budishteano**, *Neue Methode zur Darstellung ungesättigter Säuren der aromatischen Reihe.* Die Vff. schlagen eine Kombinierung der BERTAGNINI'schen u. PERKIN'schen Methode vor, zufolge deren sie 1 Mol. Säurechlorid mit

1 Mol. Aldehyd in Ggw. von 3 Mol. essigsaurem Natrium erhitzen. Die Bildung der Zimmtsäure z. B. erfolgt nach folgender Gleichung:

$$CH_3{-}COCl + C_6H_5CHO + n\,CH_3COONa = C_6H_5CH{=}CHCOOH + CH_3COOH + NaCl + (n-1)\,CH_3COONa.$$

Die Ausbeute ist fast die theoretische. (BPar. [3.] **3**. 191—93. Bukarest. Org. Labor.) HEFELMANN.

**Istrati**, *Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf Hexachlorbenzol.* Während bisher noch kein Derivat des Hexachlorbenzols erhalten werden konnte u. dasselbe deshalb als unangreifbar für konz. Säuren galt, beobachtete Vf., daſs es sowohl von rauchender Salpetersäure allein, wie auch in Verb. mit konz. Schwefelsäure mit gröſster Leichtigkeit angegriffen wird. Die Rk. geht unter Entwickelung von Untersalpetersäure vor sich. Das Reaktionsprod. erwies sich als Chinontetrachlorid: $C_6H_2Cl_4$. Bemerkenswert ist, daſs das im Molekül fest gebundene Cl teilweise durch rauchende Salpetersäure eliminiert u. durch O ersetzt wird. Bei der Zers. des Hexachlorbenzols mit rauchender Salpetersäure entstehen Gase von ungefähr folgender Zus.: Nitrosegase u. $CO_2$ 62—64%; freier O 34—28%; N. 47,7%. (BPar. [3.] **3**. 184—86. 20/2. Bukarest.) HEFELMANN.

**Istrati**, *Über die Umwandlung von p- in m-Dichlorbenzol.* Vf. erhitzte in der Erwartung, daſs p-Dichlorbenzol unter dem Einfluſs von $PbO_2$ zu Chinon oxydiert werde, 10 g der ersteren mit 20 g des letzteren auf 250—300°. Der gröſste Teil des p-Dichlorbenzols blieb unverändert, $PbO_2$ hatte sich in O und PbO gespalten, während ein sehr geringer Teil der p-Verbindung in die isomere m-Verbindung umgewandelt worden war. Durch Nitrierung erhielt Vf. aus letzterer Verbindung das von KÖRNER durch Nitrierung des m-Dichlorbenzols gewonnene Nitro-m-dichlorbenzol, $C_6H_2Cl^1Cl^3NO_2{}^5$, das bei 65° erweichte, aber erst bei 70—75° schmolz. KÖRNER giebt F. 65,4° an. Die Umwandlung von p-Dichlorbenzol in die m-Verb. bewirkte Vf. noch mit HgO, Mennige, $Cr_2O_3$ und PbO; letzteres ist am geeignetsten. Durch viertägiges Erhitzen von p-Dichlorbenzol für sich auf 250—300° wurde nur ein sehr kleiner Teil in die isomere m-Verbindung übergeführt. (BPar. [3.] **3**. 186—88. Bukarest.) HEFELMANN.

**Georgesco**, *Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Tribromphenol.* HERTZIG hatte bei vierstündigem Kochen vom Tribromphenol mit $H_2SO_4$ eine Zers. beobachtet, welche Vf. näher studiert hat. Er erhielt durch 20stündiges, mäſsiges Erwärmen der beiden Körper neben unverändertem Tribromphenol höher bromierte Phenole, Tetra- und Pentabromphenol, sowie *bromierte Franceïne* mit stark wechselndem Br-Gehalt. (BPar. [3.] **3**. 193—95. Bukarest. Org. Lab.) HEFELMANN.

**P. Alexejeff**, *Über das Azocuminylchlorid.* Bislang kannte man noch keine Chloride von Azosäuren. Vf. hat beobachtet, daſs $PCl_5$ schon bei mäſsiger Temperatur auf Azosäure einwirkt und gut krystallisierte Prodd. liefert. 1 Tl. Azocuminsäure, mit 2 Tln. $PCl_5$ erwärmt, verflüssigt sich bei 50° u. bildet eine in rotorangenen Nadeln krystallisierende Verb., F. 135°. Die Krystalle sind monoklin und stellen eine Kombination folgender Formen nach ARMASCHEWSKY dar: a = (100) $\infty P\infty$; m = (110) $\infty P$; c = (001) $0P$. Azocuminylchlorid zers. sich in W. sehr langsam, löst sich selbst schwer in Alkalien. Mit Alkoholen giebt dasselbe die entsprechenden, vom Vf. früher beschriebenen Äther. Zus.: $\begin{matrix} N{-}C_6H_2(C_3H_7)COCl \\ \| \\ N{-}C_6H_2(C_3H_7)COCl \end{matrix}$. Auch andere Azosäuren liefern mit $PCl_5$ Azosäurechloride. So hat ONSPENSKY p-Azobenzoylchlorid, PLENSKONOSOFF m-Azobenzoylchlorid dargestellt. Aus den Azosäurechloriden können leicht Ester, Amide etc. gewonnen werden und mit Hilfe derselben gelingt es, viele amorphe Azosäuren rein zu erhalten und deren Molekulargewicht festzustellen. Die Unterss. werden fortgesetzt. (BPar. [3.] **3**. 206—7.) HEFELMANN.

**D. S. Hector**, *Derivate von Thioharnstoffen* (II., vergl. zu I. **89**. II. 79). Vf. hat aus Phenylthioharnstoff und $H_2O_2$ eine Verb.:

$C_6H_5.NH.C(=N).S.C(=N).NH.C_6H_5$,

erhalten (a. a. O.), welche er *Dianilidooiazthiol* (vergl. über die Nomenklatur **89**. II. 4) nannte. Mit Rücksicht auf neuerdings dargestellte Homologe ändert Vf. diesen Namen in *Diphenyldiamidooiazthiol*. Außer diesen Homologen, welche ein besonderes Interesse nicht bieten, hat Vf. auch ein Oiazthiol durch Einw. von $H_2O_2$ auf einen zweifach substituierten Thioharnstoff, nämlich den Diphenylthioharnstoff, erhalten.

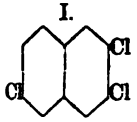
*Tetraphenyldiamidotetrahydrooiazthiol*:

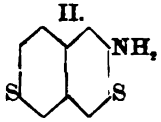
$C_6H_5-N-N-C_6H_5$
$C_6H_5.N=C \quad C=N.C_6H_5$
$\quad\quad\quad S$

F. 131°. — *Di-α-naphtyldiamidooiazthiol*, $C_{22}H_{16}N_4S$ + $C_2H_5OH$, Nadeln aus A., F. 104°, F. aus Aceton 136°, unl. in W., sll. in A., $(C_{22}H_{16}N_4S)_2H_2PtCl_6$, lichtbraun, unl. in W. u. A., F. u. Zers. 224—225°, $C_{22}H_{16}N_4S.AgNO_3$, unl. in Alkohol, $C_{22}H_{16}N_4S.C_6H_2(NO_2)_3OH$ + ½ $C_2H_5OH$, gelbe Körner, Monoacetat, $C_{24}H_{18}N_4SO$, Nadeln aus A., F. 263°, Monobenzoat, $C_{22}H_{15}(C_7H_6O)N_4S$, F. 270°, wl. in A., Di-α-naphtyldiamidooiazthiolcyanid, $C_{24}H_{16}N_6S$, F. 203°; *Di-β-naphtyldiamidooiazthiol*, $C_{22}H_{16}N_4S$, F. etwa 110—117°, $(C_{22}H_{16}N_4S)_2H_2PtCl_6$, braungelb, F. 236 bis 240° u. Zers., $C_{22}H_{16}N_4S.AgNO_3$, kl. in A., $C_{22}H_{16}N_4S.C_6H_2(NO_2)_3OH$, gelbes Pulver, wl. in A., F. 178°, $C_{22}H_{15}N_4S(C_2H_3O)$, Nadeln aus A., F. 203°, $C_{22}H_{15}N_4S(C_7H_6O)$, wl. in A., F. 247° u. Zers. Cyanid, $C_{24}H_{16}N_6S$, F. 200°, Krystalle aus A.; Di-p-tolyldiamidooiazthiol, $C_{16}H_{16}N_4S$, Prismen aus A., F. 127°, ll. in A., $C_{16}H_{16}N_4S.HCl$, Nadeln aus W., F. 233° u. Zers., $(C_{16}H_{16}N_4S)_2H_2PtCl_6$ + $1^1/_2H_2O$, braungelb, F. 109°, $C_{16}H_{16}N_4S.AgNO_3$ + ½ $H_2O$, wl. in A., F. 177° u. Zers., $(C_{16}H_{16}N_4S)_2H_2HgCl_4$, ll. in A., Nadeln, F. 114—119°, $C_{16}H_{16}N_4S.C_6H_2(NO_2)_3OH$, gelbe Körner, F. 238° u. Zers., wl. in A., $C_{16}H_{15}N_4S(C_2H_3O)$, Nadeln aus A., F. 166°; $C_{16}H_{15}N_4S(C_7H_6O)$, Nadeln aus A., F. 186°. Cyanid, $C_{18}H_{16}N_6S$, Blätter aus A., F. 190°; Nitrosoverbindung, $C_{16}H_{15}(NO)N_4S$, gelbe Körner, wl. in sd. A., F. 247° u. Zers.; *Di-o-tolyldiamidooiazthiol*, $C_{16}H_{16}N_4S$, F. 135°, $C_{16}H_{16}N_4S.HCl$ + $H_2O$, F. 219°; $(C_{16}H_{16}N_4S)_2H_2PtCl_6$, braungelb, F. 192°; $C_{16}H_{16}N_4S.AgNO_3$, wl. in sd. A., $(C_{16}H_{16}N_4S)_2H_2HgCl_4$, sll. in A., Nadeln, F. 232°, $C_{16}H_{16}N_4S.C_6H_2(NO_2)_3OH$, gelbe Krystalle, l. in Alkohol, F. 201°; $C_{16}H_{15}(C_2H_3O)N_4S$, Nadeln aus A., F. 221°; $C_{16}H_{15}(C_7H_6O)N_4S$, Nadeln aus A., F. 214°; Cyanid, $C_{18}H_{16}N_6S$, sll., F. 89°, $C_{16}H_{15}(NO)N_4S$, ll. in A., braune Krystalle aus A., F. 135°; *Di-m-xylyldiamidooiazthiol*, $C_{18}H_{20}N_4S$, F. 79°; $C_{18}H_{20}N_4S.HCl$, sll. in W.; $(C_{18}H_{20}N_4S)_2H_2PtCl_6$, braungelb; $C_{18}H_{20}N_4S.AgNO_3$, wl. in sd. A., $C_{18}H_{20}N_4S.C_6H_2(NO_2)_3OH$, ll. in A., gelbe Krystalle, F. 218°; $C_{18}H_{19}(C_2H_3O)N_4S$, Nadeln aus A.; $C_{18}H_{19}(C_7H_6O)$, Nadeln aus A., F. 211 bis 212°; Cyanid, $C_{20}H_{20}N_6S$, sll., F. 103°; $C_{18}H_{19}(NO)N_4S$, braune Krystalle, sll. in A., F. 146°. (B. **23**. 357—70. 24/2. [2/2.] Upsala. Univ.-Lab.) WAGNER.

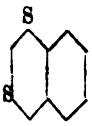
**Henry E. Armstrong** und **W. P. Wynne**, *Studien über die Konstitution der Triderivate des Naphtalins. I. Die Konstitution der β-Naphtol- und β-Naphtylaminsulfosäuren R und G. Naphtalin-m-disulfosäure.* DUISBERG und PFITZINGER (**89**. I. 428) haben die Amidosäure R in das entsprechende Dioxynaphtalin übergeführt und gefunden, daſs dasselbe übereinstimmt mit der aus der α-Säure von EBERT u. MERZ (B. **9**. 592) erhaltenen Säure. Da der letzteren Konstitution (**89**. I. 793) die einer 2,2′ Säure ist, so ist die Stellung der beiden Sulfogruppen in der Säure R bestimmt. Um die Möglichkeit auszuschlieſsen, daſs beim Schmelzen der Disulfosäure eine isomere Umlagerung stattgefunden habe, verglichen Vff. die beiden Disulfosäuren direkt und bestätigen ihre Identität. Das aus der Amidosäure dargestellte Sulfochlorid hat F. 158° und giebt bei Destillation mit $PCl_5$ das bei 114° schm. Dichlornaphtalin. Wandelt man die Amidosäure nach SANDMEYER's Verfahren in Chlordisulfosäure

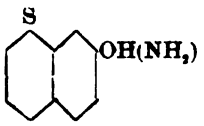
um u. destilliert deren bei 165° schm. Chlorid mit $PCl_5$, so erhält man ein bei 90—91° schm. Trichlornaphtalin. Dessen Konstitution ist also I u. die der Amidosäure R II:

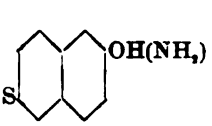
I. 

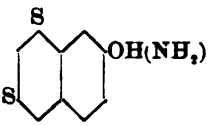
II. 

Die durch Sulfonierung von BAYER's β-Naphtolsulfosäure erhaltene *β-Naphtylamindisulfosäure G* giebt bei Behandlung nach der Hydrazinmethode eine neue Naphtalindisulfosäure, deren Bariumsalz mit 4, und deren Kaliumsalz mit 2 Mol. W. krystallisiert; das Chlorid hat F. 147° und geht bei Behandlung mit $PCl_5$ in das bei 61,5° schm. Dichlornaphtalin über. Die Disulfosäure ist also (da die Konstitution des Dichlornaphtalins F. 61,5° durch ARMSTRONG (**89**. I. 195) und ERDMANN (**89**. I. 196) festgestellt ist Ref.) eine m-Naphtalindisulfosäure der Konstitution III. Da sie aus der Säure G, dem Sulfonierungsprod. der BAYER'schen Säure IV, hervorgegangen ist, und da die Säure G bei Reduktion mit Natriumamalgam in die SCHÄFER'sche Säure V verwandelt werden kann, so hat die Säure G die Formel VI:

III. 

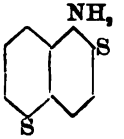
IV. 

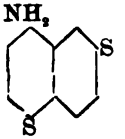
V. 

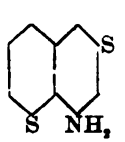
VI. 

Die Säure G geht bei Behandlung nach SANDMEYER in die bei 170° schm. Chlordisulfosäure über, welche durch $PCl_5$ in das bei 113° schmelzende Trichlorid verwandelt wird, identisch mit dem von ALÉN (B. 1884. 437) aus der β-Disulfosäure von EBERT u. MERZ erhaltenen Prod. Dadurch wird die Formel VI für die Säure G bestätigt. Vff. behalten sich die Unters. der m-Disulfosäure und ihrer Derivate vor. (LChS. [6/2.*]; ChN. **61**. 92—93. 21/2.) BODLÄNDER.

**Henry E. Armstrong** und **W. P. Wynne**, *Studien über die Konstitution der Triderivate des Naphtalins. II. α-Amido-1,3'-Naphtalindisulfosäure.* Die Amido- und Hydroxylderivate der von den Vff. (**89**. I. 102) dargestellten 1,3'-Naphtalin-αβ-disulfosäure haben technische Bedeutung erhalten und sind Ausgangspunkte wertvoller Farbstoffe (vgl. BERNTHSEN **90**. I. 272). Die Amidosäure gab nach SANDMEYER's Methode eine bei 110° schm. Chlordisulfosäure, die durch Behandlung mit $PCl_5$ in ein Trichlornaphtalin übergeführt wurde. Letzteres scheint dimorph zu sein und krystallisiert aus Äther-Alkohol in bei 87° schm. Nadeln oder in bei 90° schm. Säulen. Da die Amidosäure bei Entfernung der Sulfogruppen in α-Naphtylamin übergeht, so sind für sie nur die Formeln I—III:

I. 

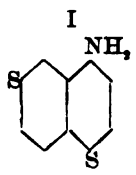
II. 

III. 

möglich. Da aber das der Formel I entsprechende Trichlornaphtalin F. 78° hat (**89**. I. 101 u. 791), das der Formel II entsprechende F. 65 u. 56° (vgl. nachstehend. Ref.), so bleibt für die Amidodisulfosäure nur Formel III übrig. Das Ergebnis wird durch die Unterss. von BERNTHSEN (l. c.) bestätigt. Statt des von letzterem gewählten Namens Naphtosulfonsulfosäure schlagen Vff. die richtigere Bezeichnung Naphtalinsulfolaktonsulfosäure vor. (LChS. [6/2.*]; ChN. **61**. 93—94. 21/2.) BODLÄNDER.

**Henry E. Armstrong** und **W. P. Wynne**, *Studien über die Konstitution der Triderivate des Naphtalins III. α-Naphtylamindisulfosäure, Dahl III. Die Konstitution des Naphtolgelbs S.* Durch Sulfonierung von Naphtionsäure nach DRP. 41 957

wurde $\alpha$-Naphtylamindisulfosäure, DAHL III, dargestellt. Dieselbe giebt bei Reduktion nach der Hydrazinmethode die 1,3¹-Naphtalindisulfosäure, deren Sulfochlorid F. 127°, u. von der das entsprechende Dichlornaphtalin F. 49° besitzt. Da das aus der DAHL'schen Säure III gebildete Naphtolgelb S ein verschiedenkerniges $\beta$-Sulfonderivat ist, so ergiebt sich für die Konstitution der DAHL'schen Säure die Formel I.



Die aus ihr bereitete Chlordisulfosäure hat F. 107°, das entsprechende Trichlorid ist dimorph u. schm., aus A. krystallisiert, bei 65°, nach der Erstarrung bei 56°, u. wenn man es nach einiger Zeit von neuem schm., wieder bei 65°. Das gleiche Verhalten zeigt das von WIDMANN aus Dichlornaphtalin-$\beta$-sulfosäure mit dem von den Vff. dargestellten, auch sonst völlig übereinstimmende Trichlornaphtalin. Auch das von CLEVE, aus dem Nitrierungsprod. von 1,3'-$\gamma$-Dichlornaphtalin erhaltene Trichlornaphtalin ist mit dem von WIDMANN u. von den Vff. dargestellten identisch. — Durch Sulfonierung von 1,4-Chlornaphtalinsulfosäure erhielten Vff. eine Chlordisulfosäure, die mit der aus der DAHL'schen Amidosäure übereinstimmt. Es verhalten sich also die $\alpha$-Chlor-, $\alpha$-Amido und $\alpha$-Hydroxymonosulfoverbb. bei der Sulfonierung ähnlich. Es ist aber fraglich, ob nicht in den drei Fällen verschiedene Zwischenprodd. auftreten, die nur in dieselbe beständige Endverb. übergehen. (LChS. [6/2.*]; ChN. **61**. 94. 21/2.) BODLÄNDER.

**A. Colson**, *Eine Anwendung der Thermochemie.* (An. [6.] **19**. 407—20. — C. **90**. 1. 41.) ARENDT.

**Martin Freund** u. **Albert Rosenberg**, *Zur Kenntnis des Hydrastins* (VIII). ROSER fand, vom Narkotinmethyljodid ausgehend, daſs Narkotinmethylhydroxyd, $C_{22}H_{23}NO_7.CH_3OH$ in Pseudonarceïn, $C_{22}H_{27}NO_8 + 8H_2O$, umlagerbar ist. Die Vff. finden, daſs auch Hydrastin durch Vermittlung des Methylhydroxyds in Methylhydrastin verwandelt wird, dessen Jodmethylat durch KHO in Trimethylamin u. einen stickstofffreien Körper gespalten wird, dessen Unters. noch nicht beendet ist. Es erfolgt also wahrscheinlich ähnliche Ringaufspaltung, wie beim Piperidin. Aus dem Methylhydrastin erhält man durch starke Kalilauge Methylhydrastin, $C_{22}H_{27}NO_8H_2O$, welches 1 Mol. $H_2O$ mehr enthält, als es bei völliger Analogie mit ROSER's Pseudonarceïn enthalten muſste. Analog verhalten sich die Äthylverbb.

*Hydrastinmethylhydroxyd*, $C_{21}H_{21}NO_6.CH_3OH.H_2O$, Prismen aus h. W. oder verd. A., F. 242°, aus dem Chlorid u. KHO schon (B. **19**. 2799) aus dem Jodid u. $Ag_2O$ erhalten, gleichzeitig entsteht *Methylhydrastin*, $C_{22}H_{23}NO_6$, gelbe Krystalle aus verd. A., F. 156°, kl. in W., l. in Chlf., Bzl., $CS_2$, Ä., verd. A., $C_{22}H_{23}NO_6.HCl$, zll. in h. W., F. 241° u. Zers., $(C_{22}H_{22}NO_6)_2H_2PtCl_6$, wl. in W., $C_{22}H_{23}NO_6.H_2SO_4$, F. 250°, wl. in W., $C_{22}H_{23}NO_6.HNO_3$, swl. in W., aus dem Chlorhydrat durch $KNO_2$; *Methylhydrastinmethyljodid*, $C_{23}H_{26}NO_6.CH_3J$, gelbe Nadeln, l. in h. W., weniger in A., geht durch Alkali in Methylhydrasteïn über, $C_{22}H_{27}NO_8 + H_2O$, Nadeln, F. 150—151°, wl. in k. W., leicht in h. W. oder in A., $C_{22}H_{27}NO_8.HCl + H_2O$, F. 290°. Hydrastinäthylhydroxyd, $C_{21}H_{21}.NO_6.C_2H_5OH$. $2^1/_2H_2O$, F. 225°, *Äthylhydrastin*, $C_{23}H_{25}NO_6$, gelb, F. 126—127°; *Äthylhydrastinäthyljodid*, $C_{23}H_{25}NO_6.C_2H_5J$, giebt mit KHO *Äthylhydrasteïn*, $C_{23}H_{29}NO_8 + 2H_2O$, Nadeln aus h. W., F. 130°. (B. **23**. 404—5. 24/2. [10/2.] Berlin. Chem. Abteil. d. pharmakol. Inst.) WAGNER.

**Martin Freund**, *Zur Geschichte des Hydrastins.* Prioritätsauseinandersetzung mit E. SCHMIDT (vgl. **90**. I. 484). (B. **23**. 416—17. 24/2. [14/2.].) WAGNER.

## Pharmazeutische Chemie.

**Hermann Thoms**, *Über Ozonwasser.* Nach einer Besprechung der in der Litteratur vorliegenden Unterss. über das LENDER'sche Ozonwasser berichtet Vf. über das

„Antibakterikon", welches nach KEUTMANN (90. I. 436) eine ganz schwach chlorhaltige Lsg. von NaCl und HCl in W. sein soll. Die Firma GRAF u. Co. in Berlin, welche dieses Präparat fabriziert, hat dem Vf. das Verfahren der Antibakterikonbereitung gezeigt. Es wird Sauerstoff in einem SIEMENS-HALSKE'schen Apparat ozonisiert und in Absorptionsgefäßen in W. geleitet. Um das Ozonw. haltbar zu machen, setzt man demselben noch etwas NaCl und HCl hinzu. Ein fertiges Antibakterikonpräparat, welches mehrere Tage alt war, zeigte einen von dem Ozon wesentlich verschiedenen Geruch; letzterer erinnerte an unterchlorige Säure. Die Unters. ergab einen Gehalt von 1,5 g NaCl und 0,5 g HCl. 100 g des GRAF'schen Ozonw. brauchten zur Bindung des aus KJ ausgeschiedenen J 2,5 ccm $^1/_{10}$ Thiosulfatlsg. = 0,6 mg $O_3$ oder 2,8 ccm im l., vorausgesetzt, daß das J ausscheidende Agens wirklich Ozon sei. Während ein ohne Zusatz von Kochsalz und HCl bereitetes Präparat den Geruch nach Ozon besaß, u. ein solcher im Antibakterikon, welches die genannten Zusätze enthielt, ebenfalls zu bemerken war, fiel es auf, daß der Geruch nach unterchloriger Säure auftrat, als das Präparat 24 Stdn. gestanden hatte. Es scheint also, als ob das Ozon auf die HCl verändernd eingewirkt habe, indem unterchlorige Säure, bezw. freies Chlor entstand. Nach Ansicht des Vf. ist, in Übereinstimmung mit den Erfahrungen Anderer, eine Ozonlsg. nicht so leicht zersetzlich, als man immer annimmt. Sie kann sogar bis zum K. erhitzt werden, ohne völlige Zers. zu erleiden. Die Rk. des Ozons auf Silber (Bild. von Superoxyd) ist sehr wenig empfindlich. Wurde Ozonw. in bakterienhaltiges W. im dunklen Raume in langsamem Strahle eingegossen, so entstand ein momentanes Phosphoreszieren, welches Vf. auf eine energische Lebensäußerung der Bakterien zurückführt. (PCH. **31**. 51—56. 30/1.) PROSKAUER.

**A. Schneider**, *Kleine Mitteilungen.* A. *Über synthetische Carbolsäure.* Mit Kork, Holz, Zn, Sn, Pb, Fe angesetzte Proben synthetischer Carbolsäure hatten sich nach drei Monaten kaum gelblich gefärbt, während die mit metallischem Kupfer zusammengebrachten Proben schon nach einigen Tagen lebhaft rote Färbung zeigten, welche drei Monate beständig blieb. Es erscheint somit die für das Rotwerden der Carbolsäure gegebene Erklärung, daß dieselbe auf geringe Verunreinigung mit Cu, herrührend aus den kupfernen Destillierapparaten, zurückzuführen sei, am meisten Wahrscheinlichkeit zu haben.

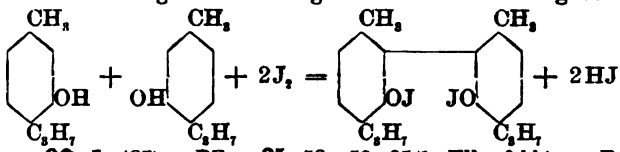
B. *Über Creolin.* Vf. vermutet, daß die in den Analysenberichten über Handelscreoline aufgeführten Sulfosäuren Solvine, Ölschwefelsäuren seien; denn Mischungen von käuflichem Solvin, ricinusöl-schwefelsaurem Ammon, mit flüssigen oder festen Kohlenwasserstoffen (z. B. Benzol, Naphtalin) geben mit W. schön weiße, wochenlang haltbare Emulsionen, auch dann, wenn diesen Mischungen Phenole zugesetzt werden, in welchem Falle die entstehenden Emulsionen der Farbe der Phenole entspr. rötlich abgetönt sind. Die Solvine sind also sehr geeignet, allein oder neben Seife die den Creolinen eigenen Emulsionen beim Vermischen mit W. zu bewirken. (PCH. **31**. 68. 69.) HEFELMANN.

**Arzberger**, *Vergleichende chemische Untersuchungen einiger Antipyrinsorten.* Vf. untersuchte die vier gebräuchlichsten Antipyrinsorten des Handels, bezw. ihrer physikalischen u. chemischen Eigenschaften unter besonderer Berücksichtigung der Pharmac. Austriac. ed. VII (1890). Die vier Sorten Antipyrin sind: 1. das nach Dr. KNORR von MEISTER, LUCIUS u. BRÜNING in Höchst a. M.; 2. das nach Dr. KNORR in Creil (Oise) in der Usine du Trembley von der Soc. parisienne des couleurs d'aniline; 3. das in der chemischen Fabrik der Basel. Ges. f. chem. Ind. dargestellte u. 4. das unter dem Namen Analgésine von A. PETIT aus der Pharmacie A. PETIT success. Paris stammende Präparat. Vf. fand, daß das Antipyrin aus Creil von den Antipyrinen aus Höchst u. Basel durch sein Verhalten gegen das Licht u. den beim Zerreiben auftretenden Geruche verschieden ist, die beiden anderen sich vollkommen gleich verhalten, u. daß alle drei Antipyrine den Anforderungen der Pharmacop.

Austriac. ed. VII in jeder Beziehung vollständig Genüge leisten. (PP. **23**. 69—72. Pharmak. Lab. Univ. Wien.) HEFELMANN.

**A. Groos**, *Verbindungen des Pyridins mit Quecksilbersalzen.* Vf. hat die von MONARI bereits untersuchten $HgCl_2$- u. $HgJ_2$-Pyridindoppelsalze dargestellt u. das noch nicht bekannte Quecksilberbromidpyridin, $HgBr_2.2C_5H_5N$, das durch Einw. von $Hg_2Br_2$ auf Pyridin unter Abscheidung von Hg entsteht. Nadelförmige Krystalle, F. 127°, l. in A. Alle drei Doppelsalze werden in Quecksilbersalz u. Pyridin ungemein leicht dissociiert. Vf. untersuchte die Dampfspannungen des Pyridins und dessen Halogen-Quecksilberdoppelverbb. bei 78°, 99—100° u. 137° u. fand, daſs die konstruierten Dissociationskurven für das $HgCl_2$- u. $HgJ_2$-Pyridin in demselben Maſse ansteigen, während die Kurve für das $HgBr_2$-Salz die des $HgCl_2$-Salzes bei 99° schneidet, um mit ihr von etwa 100° an parallel weiter zu laufen. Das $HgJ_2$-Salz wird an der Luft, weil Pyridin fortgeführt wird, schon bei 78° völlig gespalten, im GAY-LUSSAC-HOFMANN'schen Barometerrohre trat dagegen nur oberflächliche Rotfärbung ein. Beim Abkühlen werden die Salze zurückgebildet. Auch $Hg_2(NO_3)_2$ u. $Hg_2SO_4$ bilden mit Pyridin u. Hg-Abscheidung Merkuripyridindoppelsalze. (Ar. [3.] **28**. 73—78. 1/2. [1/11. 89.] NAUMANN's Lab. Gieſsen.) HEFELMANN.

**F. Goldmann**, *Über das Aristol.* Die Abhandlung enthält Angaben über die Darst. u. therapeutische Verwendung des Aristols, über welche bereits früher referiert worden ist. Die Entstehung des Aristols geht nach der Gleichung vor sich:



(vgl. EICHHOFF, **90**. I. 487). (PZtg. **35**. 58—59. 25/1. Elberfeld.) PROSKAUER.

**E. Ritsert**, *Aristol.* Vf. kann den von GOLDMANN (s. voriges Referat) für die Entstehung des Aristols aus dem Thymol angegebenen Vorgang nicht anerkennen u. besonders nicht den Grund einsehen, warum nach den Formeln, in denen nur eine Ersetzung des H der (HO)-Gruppe statthat, eine Verb. der beiden Kerne zustandekommen soll. (PZtg. **35**. 68. 29/1.) PROSKAUER.

**F. Goldmann**, *Aristol.* Der von RITSERT (vorst. Ref.) über den Vorgang der Aristolbild. gehegte Zweifel erledigt sich durch die Angabe, daſs an Stelle von $2J_2$ $3J_2$ zu setzen sind. (PZtg. **35**. 84. 5/2.) PROSKAUER.

**F. Penzoldt**, *Orexin.* Das Orexin ist das von PAAL u. BUSCH (**89**. II. 977) hergestellte salzsaure Phenyldihydrochinazolin. Dasselbe ist vom Vf. als Stomachikum erkannt worden, welches die Brotverdauung, in einer Dose von 0,25 genommen, um ½ Stde., die Fleischverdauung, bei 0,5 g des Mittels, um ebensoviel verkürzt. Da das Mittel lokal reizt, wird es am besten in Pillenform genommen. — Das salzsaure Diphenyldihydrochinazolin, $C_6H_4.C(N.HCl).C(C_6H_5).N.(C_6H_5).CH_2$, besitzt gar keine Wirkung, das salzsaure Methylphenyldihydrochinazolin, $C_6H_4.C(N.HCl)C.(CH_3).N(C_6H_5).CH_2$, ist ebenso wie das Anisyldihydrochinazolin, $C_6H_4.C(N.HCl).CH.N(C_6H_4O.CH_3)$, giftig, weniger giftig ist die Phenetylverb. $(OC_2H_5)$, u. endlich die gleiche Giftigkeit, wie das Orexin, besitzt das Tolyldihydrochinazolin. (PZtg. **35**. 115—16. 16/2. Erlangen.) PROSKAUER.

**Triulzi**, *Einfluſs des Antipyrins auf die Löslichkeit des Chinins.* Antipyrin vermehrt die Löslichkeit des Chininchlorhydrates, so daſs 1 g des letzteren bei Ggw. von 0,4—0,5 g Antipyrin sich bei einer Temperatur von 25—30° schon in 2 g W. l., u. bei Ggw. von 0,2—0,25 g Antipyrin bei 45—50° in der gleichen Menge W. l. ist. Reines Chinin braucht sonst zur Lsg. in 2 g W. eine Temperatur von 52—56° C. Die Antipyrin-Chininlsg. ist selbst bei niedriger Temperatur beständig. Chininvalerianat mit 1 g Antipyrin l. sich in seinem doppelten Gewicht W. bei 44—62° auf. Dieses Verhalten

besitzt einen praktischen Vorteil: es gestattet, stets Lsgg. vorrätig zu halten, welche, ohne daſs Säure zugegen ist, sich lange Zeit aufbewahren u. besonders zu subkutanen Injektionen verwerten lassen. (BF.; JPCh. [5.] **21.** 83—84. 15/1.) PROSKAUER.

**L. Reuter,** *Einwirkung von Antipyrin auf Chloralhydrat.* Hierbei entsteht eine Verb. von der Zusammensetzung: $\begin{matrix} C(CH_3)_2 \text{———————} CO \\ | \\ C-CCl_3-CH-OH-N \end{matrix} > N.C_6H_5$, welche Vf. *Trichloraldehydphenyldimethylpyrazolon* nennt. Nach Tierverss., welche Vf. mit dem neuen Körper anstellte, scheint die pharmakodynamische Wirkung eine sehr geringe zu sein. (Der mit R. unterzeichnete Ref. der PZtg. bemerkt hierzu mit Recht, daſs ihm die Formel nicht wahrscheinlich vorkomme, da ein fünfgliedriger Pyrazolring nicht ohne weiteres in einen Ring mit acht Gliedern übergehe. Das in $CCl_3$ enthaltene C-Atom trete in der obigen Formel fünfwertig, u. das in der CH-Gruppe vorhandene sogar nur dreiwertig, u. der N sogar nur zweiwertig auf.) (PZtg. **35.** 68. 29/1.) PROSKAUER.

**Ed. Hirschsohn,** *Über Exalgin und seine Unterscheidung von Antifebrin und Phenacetin.* Exalgin giebt nicht die Indophenol- u. Isonitrilreaktion, im Gegensatz zum Antifebrin u. Phenacetin; Bromw. läſst das erstere unverändert, während Antifebrin Krystalle von Acet-p-bromanilid abscheidet. In Chlf., Ä., A. (95 % igen) ist das Exalgin leichter l. als die beiden anderen:

| Es l. sich: | Exalgin | Antifebrin | Phenacetin |
|---|---|---|---|
| Chlf. (D. 1,497) | in 2 ccm | in 6 ccm | in 20 ccm |
| Ae. | „ 13,5 „ | „ 52 „ | noch nicht in 300 „ |
| A. | „ 4,6 „ | „ 10 „ | in 25 „ |
| $CS_2$ | „ 10,0 „ | in 300 ccm noch ungel. | in 300 ccm noch ungel. |
| PAe. (D. 0,650) | „ 140,0 „ | | |
| Bzl. | „ 4,6 „ | „ 100 ccm | |

Um im Exalgin Antifebrin oder Phenacetin nachzuweisen, l. man 1 g der Substanz in 2 ccm Chlf., wobei eine klare Lsg. eintritt, wenn nur Exalgin vorliegt. Antifebrin u. Phenacetin können durch Bromw. voneinander unterschieden werden. Man kann auch so verfahren, daſs man eine Lsg. von Exalgin in Chlf. mit dem zehnfachen Vol. PAe. versetzt, wobei reine Exalginlsg. klar bleibt, Phenacetin (10 %) u. Antifebrin (20 %) sich ausscheiden. (PRu. **29.** 17—21. 14/1.) PROSKAUER.

**Eme Groenewold,** *Beiträge zur Kenntnis des Aloïns, der Barbados-, Curaçao- und Natalaloë.* 1. *Aloïn aus Barbadosaloë.* THOMAS SMITH erhielt 1850 zuerst Aloïn aus Barbadosaloë, STENHOUSE erteilte demselben die Formel $C_{17}H_{18}O_7$; LIEBELT die Formel $C_{15}H_{16}O_7$, dieselbe, welche E. VON SOMMARUGA u. EGGER der Socotrinaloë zuschrieben; E. SCHMIDT u. später TILDEN nehmen die Formel $C_{16}H_{18}O_7$ an, TREUMANN endlich die Zus. $C_{48}H_{58}O_{20}$. Vf. folgte bei der Darst. des Aloïns TILDEN's Vorschrift u. erhielt 10 % Ausbeute. Seidenglänzende Nadeln, F. 147°, wl. in W., ll. in h. A., wl. in Ä., Chlf., Bzn. Am Licht wird die wss. Lsg., sowie auch das nicht ganz trockene Aloïn braun. Die analytischen Zahlen des Vf.'s stimmen am besten für die Zus. $C_{23}H_{24}O_{10}$, Vf. nimmt jedoch mit Rücksicht auf die Zus. der Derivate die Formel $C_{16}N_{16}O_7$ für das wasserfreie, $C_{16}H_{16}O_7 + 3H_2O$, bezw. $3^1/_2H_2O$ für das wasserhaltige, aus konz. alkoh. Lsg. krystallisierte, lufttrockene Aloïn an. Das schon bekannte Bromaloïn, F. 191°, hat die Zus. $C_{16}H_{13}Br_3O_7 + 4H_2O$ und entsteht durch Einw. von Br-Wasser auf kalte Aloïnlsg. Mit Acetylchlorid erhielt Vf. kein faſsbares Acetylderivat, wohl aber mit Essigsäureanhydrid, unter Zusatz eines Tropfens $H_2SO_4$ in der Kälte. Bei Ggw. von wenig $H_2SO_4$ entsteht Hexacetylaloïn, $C_{16}H_{10}(C_2H_3O)_6O_7$, weiſse, harte Krystalle, F. 140—141°; in Lsg. grünliche Fluoreszenz. Bei Ggw. von wenig Acetylchlorid entsteht durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf Aloïn Triacetylaloïn, $C_{16}H_{13}(C_2H_3O)_3O_7 + {}^1/_2H_2O$, weiche, gelbe Nadeln, F. 92°. Durch Einw. von Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid auf Bromaloïn entstehen acetylierte Bromaloïne, u. zwar Gemische von Tribromtriacetylaloïn u. Tribromtetra-

acetylaloïn als amorphe, gelbe Pulver. Benzoylderivate konnten nicht dargestellt werden, ebensowenig günstig verliefen die Rkk. mit Propionsäureanhydrid u. Isobuttersäureanhydrid. Da die ZEISEL'sche Rk. auf Methoxyl negativ ausfiel, so ist im Barbadosaloïn wahrscheinlich Methoxyl nicht enthalten.

2. *Aloïn aus Curaçaoaloë.* Für das Curaçaoaloïn hat TREUMANN die Formel $C_{44}H_{40}O_{20}$ aufgestellt. Vf. untersuchte eine von GEHE & Co., Dresden, bezogene Drogue, die aus Aloë lucida zu stammen schien, u. erhielt nach TILDEN's Rezept 16% Ausbeute an reinem Aloïn. Die von TREUMANN beobachteten verschiedenen Farbrkk. für Barbados- u. Curaçaoaloïn fand Vf. nicht bestätigt.

Durch genaue Unters. des Curaçaoaloïns, seiner Br- und Acetylderivate gelangte Vf. zu den nämlichen Formeln wie beim Barbadosaloïn, auch im übrigen verhielten sich beide gleich. Durch Oxydation mit $HNO_3$ entstanden, wie beim Barbados- und Sokotrinaaloïn $CO_2$, Oxalsäure, Pikrinsäure und Chrysaminsäure. Das Curaçaoaloïn ist demnach identisch mit dem Barbadosaloïn.

3. *Aloïn aus Natalaloë.* Wurde von FLÜCKIGER 1871 aus einer Aloëprobe von Port Natal isoliert und erhielt die Formel $C_{68}H_{76}O_{30}$. TILDEN stellte das erste Derivat, Acetylverb., dar und kam zu der Formel $C_{56}H_{56}O_{22}$ oder $C_{28}H_{28}O_{11}$, TREUMANN zur Zus. $C_{45}H_{55}O_{20}$; VON SOMMARUGA und EGGER endlich lassen ihm die Zus. $C_{16}H_{18}O_7$ zukommen. Natalaloïn ist in chemischen und physikalischen Eigenschaften völlig verschieden von Barbados- und Curaçaoaloïn. Zur Darst. des Natalaloïns verfuhr Vf., abweichend von FLÜCKIGER, folgendermafsen: Die sehr fein gepulverte, durchgesiebte Aloë wurde in die sechsfache Menge sd. W. eingetragen; das Harz löste sich sofort, während Aloïn sich absetzte. Das ausgewaschene Aloïn wurde in sd. A. gelöst und zum Auskrystallisieren hingestellt. Besser destilliert man den A. gröfstenteils ab und gieſst die sehr konzentrierte Lsg. in ein Becherglas und rührt bis zum Erkalten um, wobei sich Aloïn als kleine, schuppenförmige Krystalle von der Farbe des präzipitierten S abscheiden. Ausbeute: 14%. Natalaloïn ist beständiger gegen Alkalien als alle anderen Aloïne und wird erst durch längeres Kochen mit NaOH-Lsg. gel. Br-Derivat konnte Vf. nicht krystallisiert erhalten; durch $HNO_3$ wurde es zu Oxalsäure und Pikrinsäure oxydiert, während Chrysaminsäure nicht nachgewiesen werden konnte. Erweicht bei 180°, schm. bei 210° u. Zers., wl. in A. Die Zus. ist nach dem Vf. $C_{34}H_{36}O_{16} + H_2O$, bezw. $^1/_2H_2O$. Wie das gewöhnliche Aloïn bindet es verschiedene Mengen Krystallwasser. Natalacetylaloïn erhielt Vf. nach TILDEN durch Einw. von Acetylchlorid auf Natalaloïn bei gelinder Wärme oder durch Rk. mit Essigsäureanhydrid und einer Spur $H_2SO_4$. Aus Ätheralkoh. mikroskopische, rhombische Oktaëder, die bei 230° erweichen, bei 250—255° schm., swl. in A., Zus. $C_{34}H_{30}(C_2H_3O)_6O_{16}$. Mit Benzoylchlorid erhielt Vf. kein Derivat. Die ZEISEL'sche Methoxylrk. ergab, dafs im Natalaloïn eine Methoxylgruppe vorhanden ist, während, wie schon erwähnt, Barbados- und Curaçaoaloïn keine Methoxylgruppe enthalten. (Ar. **228**. 115—39. 21/1. [Juni 89.] Marburg. Pharmak. Inst.) HEFELM

**F. A. Flückiger**, *Curare*. Der Monographie des Vf. entnehmen wir folgende Notizen. Unter Curare sind Pflanzenextrakte zu verstehen, welche aus der Rinde holziger Strychnosarten, oft unter Zusatz anderer Pflanzen bereitet werden; die Extrakte heifsen in spanisch sprechenden Ländern *Curaré*, in Brasilien und am Orinoco *Urari*, in Surinam *Woorara* oder *Waurali*. Vf. führt 17 Spezies der Gattung Strychnos als Curare liefernde Pflanzen auf, deren Aufzählung hier zu weit führen würde. Die Darst. des Curare ist meist eine sehr rohe: das aus den Rinden gewonnene h. wss. Extrakt wird eingedampft und eventuell mit klebrigen Pflanzensäften verdickt.

Das gelegentlich nach Europa, besonders Hamburg, gelangende Curare ist eine schwarzbraune, spröde M., welche meist in 50 ccm-Thongefäfsen, bisweilen in Bambusröhren, seltener in Calebassen eingeführt wird. U. Mk. finden sich in manchen

Sorten kleine Krystalle, in den besten Sorten oft ansehnliche rektangulāre farblose Prismen. $^1/_2$—$^3/_4$ des Curare ist l. in W., weniger in absolutem Alk. Das Alkaloid geht in die wss. Lsg. über. Nach Böhm sind die wss. Lsgg. entweder neutral, bei einigen stark sauer oder gar alk.; letztere lassen beim Ausziehen mit W. einen beträchtlicheren Rückstand.

Bezüglich der chemischen Zus. nahm Preyer eine zerfliefsliche, krystallinische Base $C_{10}H_{13}N$ als Hauptbestandteil an, Sachs dagegen giebt dem *Curarin* die Formel $C_{18}H_{25}N$; Basis und Salze krystallisieren nicht. Vf. erhielt zwei sehr wirksame Curare, welche ebenfalls amorphes Alkaloid lieferten. Böhm wies in einigen Curaresorten ein in Ä. übergehendes, aus den wss. neutralen oder sauren Curareauszügen durch $NH_3$ ausfällbares, nicht giftiges Alkaloid nach, *Curin*, das aus seiner Lsg. durch $HPO_3$ ausgefällt wird. Vf. erhielt 3% Curin aus verschiedenen Curaresorten. Böhm erhielt aus an Curin freiem Curare „wirksames Curarin" durch Ausziehen mit h. W., Fällen mit $PtCl_4$ und Zerlegen des PtNd. mit $H_2S$, wobei die freie HCl abgestumpft werden mufs, als gelbes oder gelbrotes, amorphes Pulver, das nicht alk. reagiert, auch nicht durch Ä., Bzl. und Ban. aus Lsgg. ausgeschüttelt werden kann. Beim Eindampfen mit Säuren entsteht aus Curarin eine ungiftige, nadelförmige, krystallinische Verb. neben amorpher roter Masse.

Die früheste Kunde über Curare gelangte Mitte des 16. Jahrhunderts durch Fernandez, Liezа de Leon und Gomara, ferner durch Walter Raleyh und Condamine nach Europa. Des letzteren Proben wurden 1744 in Leiden zuerst physiologisch geprüft. (Ar. [3.] **26**. 78—84. 1/2. [24/9. 89.] Strafsburg.) Hefelmann.

**O. Hesse**, *Notiz über Papaver Rhoas*. Entgegen den Angaben von E. Dieterich (PRu. **27**. 269) enthalten die Mohnblumenblätter *kein* Morphin, da die nach der von Dieterich beschriebenen Weise aus 300 g frisch gesammelten Mohnblumenblättern erhaltenen glänzenden Krystalle (einige mg) in der Form zwar dem Morphin ähnlich sind, sich aber *nicht* in verdünnter Natronlauge lösten. Sie sind ll. in verd. Schwefelsäure; die Lsg. färbt sich beim Kochen rot (Gehalt an Rhoadin); Ammoniak sowohl, als auch überschüssige Natronlauge bewirken in der Lsg. einen flockigen, bald krystallinisch werdenden Niederschlag. Weitere Unterss. sollen entscheiden, ob diese Krystalle hauptsächlich Rhoagenin sind, oder ob ein neues Alkaloid vorliegt. Zu bemerken ist, dafs aus 1 kg älterer, getrockneter Flores Rhoados fast gar kein Alkaloid erhalten werden konnte. (Ar. **228**. 7—9. 19/1. [7/12. 89.].) Wachter.

**C. Siebert**, *Über die Bestandteile der Scopolia atropoides*. Eykman, E. Schmidt und H. Henschke hatten bewiesen, dafs in der Wurzel von Scopolia atripoides-japonica Hyoscyamin neben geringen Mengen Hyoscin und Atropin enthalten ist; auch in Scopolia Hladnikiana hatte E. Schmidt Hyoscyamin konstatiert. Die in Deutschland heimische Sc. atripoides unterscheidet sich von letzterer nur durch die aufsen glänzend braune, im Innern matt olivenfarbige Blütenhülle. Vf. untersuchte die aus den rohen Pflanzenteilen durch 90%igen A. bei 25—30° gewonnenen Extrakte auf mydriatisch wirkende Alkaloide, auf Scopoletin, den von Eykman u. Henschke aus Scop. japonica isolierten Schillerstoff und endlich auf Betaïn und Cholin.

Aus dem mittels $K_2CO_3$-Lsg. alk. gemachten sauren Alkoholextrakte gewann Vf. durch Ätherausschüttelung die Mydriatica: Hyoscyamin, Atropin und Hyoscin schliefslich in Form ihrer $AuCl_3$-Doppelsalze. Daneben wurde Scopoletin gewonnen, das sich mit der Chrysatropasäure von Kunz und dem aus Scop. japonica erhaltenen Scopoletin als identisch erwies. Aus den von den Alkaloiden befreiten Extrakten wurde das Scopoletin durch Ansäuern mit $H_2SO_4$, bezw. sechsstündigem Kochen mit verd. $H_2SO_4$ und nachheriges Ausschütteln mit Ä. gewonnen. Der trübe Ätherrückstand wurde in A. gel., mit alkoh. Bleiacetat versetzt, das Filtrat vom Pb-Nd. entbleit und über $H_2SO_4$ zur Krystallisation stehen gelassen.

Zur Isolierung des Betaïns behandelte Vf. das mit verd. $H_2SO_4$ gekochte und

mit A. ausgeschüttelte Extrakt nach der Methode von Husemann und Marmé. Das Betaïn war identisch mit dem aus Lycium barbarum dargestellten. Behufs Darst. des aus Scopolia japonica schon von E. Schmidt und H. Henschke dargestellten Cholins wurde das Filtrat des durch Phosphorwolframsäure abgeschiedenen Nd. auf ein kleines Volum eingedampft, die ausgeschiedenen Salze beseitigt und die so erzielte konz. Lsg. mit gesättigter Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung nach den Angaben von R. Böhm im geringen Überschufs versetzt. Der gebildete gelbe Nd. wurde alsdann ausgewaschen, mit feuchtem $Ag_2O$ zerlegt und das Filtrat nach Entfernung des gel. Ag mit $PtCl_4$ versetzt. Es resultierte das bekannte Cholinplatinchlorid, $(C_5H_{14}NOCl)_2PtCl_4$. Ob das isolierte Cholin bereits in der Scop. atripoides präexistierte oder erst durch Spaltung der darin enthaltenen Lecithine gebildet worden ist, wagt Vf. nicht zu entscheiden. (Ar. **228**. 139—45. 15/11. 89. Marburg. Pharm.-Chem. Inst.) Hefelmann.

**Carl Siebert**, *Notiz über die Bestandteile von Anisodus luridus.* Die Pflanze ist eine in Nepal am Himalayagebirge heimische Solanacee. Vf. extrahierte 900 g des frischen, mit Blüten versehenen Krautes und 1200 g der teilweise schon verwelkten, nach der Samenreife und dem Entfernen der Samen gesammelten Pflanze wiederholt mit 90%igem A., destillierte den A. ab, machte den Rückstand mit $K_2CO_3$ alk. und schüttelte mit viel Ä. aus. Der Extrakt aus der blühenden Pflanze lieferte viel Hyoscyamin, der aus der verwelkten dagegen nur Atropin; Hyoscin u. Atropin konnten aus der blühenden Pflanze nicht isoliert werden. Das Entwickelungsstadium der Pflanze scheint daher von wesentlichem Einfluſs auf den Gehalt und die Natur der vorhandenen Alkaloide zu sein. Die Unterss. sollen nächsten Sommer wiederholt werden. (Ar. **228**. 145—46. 15/11. 89. Marburg. Pharm.-Chem. Inst.) Hefelmann.

**R. Hundrieser**, *Bildung von Invertzucker in Frucht- und anderen Sirupen der russischen Pharmakopöe.* Die Arbeit hat den Zweck, die Abhängigkeit festzustellen, welche zwischen der Umwandlung des Rohrzuckers in Invertzucker und der Wirkungsdauer der in gegorenen Beerensäften enthaltenen Säure besteht und zwar sowohl beim Kochen dieser Säfte mit Zucker als auch beim Aufbewahren ihrer Sirupe bei gewöhnlicher Temperatur. Die Resultate des Vfs. bestätigen die allgemein bekannte Thatsache, daſs der Säuregrad der Säfte, die Dauer der Einw. der Säure auf den Rohrzucker, sowie die hohe Temperatur die Bildung einer gröſseren oder geringeren Menge von Invertzucker in den Sirupen befördere. (PRu. **29**. 33—37. 21/1. 49—54. 28/1. 65—68. 4/2.) Sachsse.

## Mineralogische und geologische Chemie.

**J. D. Dana**, *Wulfenit von Sing Sing, New-York.* Das Mineral bildet quadratische Krystalle von dicktafelförmigem Habitus und ist auf grünem Pyromorphit aufgewachsen. Gleichzeitig kommt Vanadinit vor. (Sil. [3.] **39**. 159. 1/2. New-Haven.) Nies.

**J. S. Diller**, *Gediegen Gold in Kalkspat.* Ein in kohligen Schiefern am Digger Creek, 1,6 km von Minersville, Trinity County, Colorado, vorkommender Kalkspat enthält mitunter bis zu drei Viertel seiner Masse gediegen Gold. Quarz kommt seltener auf derselben Lagerstätte, und dann nur ausnahmsweise goldführend vor. Das Gold dürfte aus gleichzeitig brechendem Eisenkies stammen. (Sil. [3.] **39**. 160. 1/2. [11/12. 88.] Washington.) Nies.

**W. P. Blake**, *Wurtzilith, eine neue Bitumenart.* Im auffallenden Lichte ist das Material tief schwarz, im durchfallenden rötlich in dünnen Splittern; es widersteht den für Bitumen gewöhnlichen Lösungsmitteln, ist wenig elastisch und brennt mit einer glänzenden, rauchenden Flamme. D. 1,030. Es scheint mit dem von der

gleichen Fundstelle, den Uintah Bergen, Wasatch County, Utah, vorkommenden Elaterit, Uintahit und Gilsonit nahe verwandt. (Sil. [3.] **39**. 160. 1/2.) NIES.

**L. J. Igelström**, *Mineralien von den Sjö Gruben, Grythytte Kirchspiel, Schweden. Ferrostibian* ist schwach magnetisch, schwarz oder schwärzlich grau gefärbt und krystallisiert monoklin. Die Analyse ergab:

| $Sb_2O_5$ | FeO | MnO | $H_2O$ | $MgCO_3$ | $CaCO_3$ | Unl. | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 14,80 | 22,60 | 46,97 | 10,34 | | 2,14 | 2,24 | 99,99. |

*Pleurasit*, ein blauschwarzes Mineral, wird nach qualitativer Unters. für ein chlorhaltiges Eisenmanganarseniat gehalten.

*Stibiatil* soll, ebenfalls nur nach qualitativen Unterss., ein W.-haltiges Manganeisenantimonat sein; es ist schwarz u. krystallisiert anscheinend im monoklinen System.

*Epigenit* (der Name ist schon vergeben an ein Sulfosalz), ein bräunlich rotes Mineral, das in blätterigen Massen in Tephroit eingewachsen vorkommt, wird auf die Formel $R_2SiO_4.H_2O$ bezogen. Die Analyse ergab:

| $SiO_2$ | MnO | MgO | FeO | $H_2O$ | Summe |
|---|---|---|---|---|---|
| 29,50 | 40,60 | 20,05 | Spur | 9,85 | 100. |

(Sil. [3.] **39**. 160—61. 1/2.) NIES.

**Cl. Hersey**, *Gediegen Arsen von Colorado.* Der Fundort ist eine Silber- und Goldgrube, etwa 8 km von Leadville, Colorado, entfernt. (Sil. [3.] **39**. 161. 1/2.) NIES.

**A. Lacroix**, *Über einen neuen französischen Fundort des Bertrandit.* Die tafelförmigen Krystalle stammen von la Villeder, Morbihan und scheinen ein Zersetzungsprod. von Beryll zu sein. (BMfr. **12**. 514. 14/2. [12/12.* 89.].) NIES.

**A. Lacroix**, *Über Gipszwillinge auf Kesselstein.* Auf Kesselsteinen in Gestalt faseriger Gipslagen hatten sich bis 1 cm grofse Krystalle mit den Flächen (110). (010). (7. 7. 18) gebildet, welche nach 201 verzwillingt waren. Die Fläche (7, 7, 18) ist wegen Zurundung nicht exakt meßbar, übrigens mit einer dünnen, leicht abhebbaren Haut von Kalkspat bedeckt, welche den übrigen Krystallflächen vollkommen fehlt. (BMfr. **12**. 515—17. 14/2. [12/12.* 89.].) NIES.

**A. Lacroix**, *Materialien zur Mineralogie Frankreichs. Humit, Spinell, Korund, Pargasit, Wernerit von d'Arignac, Ariège.* Die Träger der genannten und einer sehr grofsen Anzahl sonstiger Mineralien sind Cipoline, welche ihrerseits in Gneis eingelagert sind. Von *Humit* finden sich zwei Varietäten, eine farblose und eine goldgelbe, beide mit Klinohumit verwachsen und oft zu Chrysotil oder Brucit umgewandelt. Die optischen Eigenschaften des *Pargasits* wurden mit denen des gleichnamigen Minerals von Pargas durchaus identisch bestimmt. *Phlogopit* ist unter allen Einschlüssen des Cipolins das häufigste Mineral. Von *Spinellen* ist ein rauchig violetter bis rosafarbener *Magnesiumspinell* und ein *Pleonast* vertreten. *Korund* ist selten; häufiger dagegen der schwarz gefärbte *Rutil*. Die Mineralien sind entweder vereinzelt in den Cipolinen zerstreut, oder sie bilden Aggregate, welche lokal charakteristische Mineralassociationen darstellen können. Eine solche ist namentlich die aus rotem Humit, Brucit und Spinell und die aus Pargasit, gelbem Humit, rosafarbenem Spinell und Rutil bestehende.

*Cordierit von Ariège.* In den den Gneisen eingelagerten Granuliten finden sich häufig zugerundete Cordieritkrystalle mit zahlreichen Zirkoneinschlüssen und umgeben von einem Hofe, aus den bekannten Zersetzungsprodd. des Cordierits zusammengesetzt.

*Andalusit von Ariège.* Bei Ascou findet sich das Mineral an den Salbändern eines in Glimmerschiefer aufsetzenden Quarzganges in nur selten zum Teil zu Glimmer umgewandelten Krystallen. Bei Saint Barthelemy bildet der stets frische Andalusit einen ständigen Bestandteil der Turmalin und Muscovit führenden Pegmatite.

*Korund vom Col de Cadènes, Ariège.* Kleine, saphirblaue Krystalle sind in

fleischroten Andalusitkrystallen eingeschlossen, welche in den dortigen Pegmatiten vorkommen.

*Idokras von Ax, Ariège.* Das Mineral kommt teils in Quarzgängen vor, teils bildet es mit Augit, Granat und Zoisit ein Mineralaggregat, welches mit Quarzlagen wechselt.

*Wollastonit, Idokras und Granat von Aulus, Ariège.* Es handelt sich um Mineralassociationen aus einer Kontaktzone zwischen Granit u. krystallinischem Kalkstein.

*Laumontit von Ax.* Die Glimmerschiefer der Umgegend von Ax sind sehr reich an dem genannten Mineral, welches teils bis 5 cm dicke Lagen, teils auch gut entwickelte Krystalle in Hohlräumen bildet.

*Stilbit, Heulandit und Laumontit von Saint Barthelemy.* Die Zeolithe, unter denen der Stilbit der häufigste ist, erfüllen, in Hohlräumen zum Teil krystallisiert, kleine Spalten in metamorphischen Schiefern. (BMfr. **12**. 517—27. 14/2. [12/12.* 89.].) N.

**A. Lacroix** und **Ch. Baret**, *Notiz, einige Mineralien aus dem Departement Loir inférieure betreffend. Bertrandit* wurde in sehr kleinen Krystallen, welche aber die Identifizierung mit älteren Vorkommnissen auf optischem Wege gestatteten, zu Orvault aufgefunden (vergl. vor. Ref.). *Apatit* bildet sehr flächenreiche und durch ungleiche Ausdehnung krystallographisch gleichwertiger Flächen verzerrte Krystalle verschiedener Färbung, so zwar, dafs sich diese verschiedene Färbung mitunter, wie bei Turmalin an einem Krystalle vorfindet. Die Paragenesis zeigt, dafs er jünger als Quarz und Eisenkies ist, seinerseits aber den Bertrandit an Alter übertrifft. Ferner werden noch aufgeführt: *Beryll*, mit Ilmenit in Quarzgängen zu la Noveillard; *Ilmenit*, in Quarzgängen und Quarzlagern der Bai von Bourgneuf; *Chlorit*, häufiger Begleiter des Ilmenits, teils in krystallinischen Lagen, teils in kleinen Hohlräumen krystallisiert; *Magneteisen*, mit auffallend deutlicher oktaëdrischer Spaltbarkeit in Amphibolgneisen der Umgegend von Paimbeuf eingewachsen; *Sphen*, in schönen Krystallen an verschiedenen Stellen und in verschiedenen Gesteinen entwickelt, besonders in einer Kontaktzone zwischen Granulit und Augitgneis bei Saint Brevins; *Heulandit*, im Olivingabbro vom Pallet; *Prehnit*, in Amphiboliten an mehreren Fundorten; *Grossular*, die zu Gruppen vereinigten Krystalle aus dem Augitgneis von Saint Nazaire zeigen u. Mk. die auch von anderen Granatvarietäten bekannten optischen Anomalien, und *Feldspat*, schön entwickelte *Orthoklas*krystalle, zum Teil in Zwillingen, nach dem Bavenoer und dem Karlsbader Gesetz entstammen namentlich den Pegmatiten verschiedener Fundorte; *Adular* findet sich auf Spalten der Amphibolite und Gneise ebenfalls an verschiedenen Orten vor. (BMfr. **12**. 527—36. 14/2. [12/12.* 89.].) Nies.

**A. de Schulten**, *Künstliche Darstellung des Molybdänglanzes.* Kohlensaures Kalium wird zuerst mit Schwefel, dann wiederholt mit Molybdänsäureanhydrid geschmolzen; dabei resultieren kleine Krystalle, die sich u. Mk. als sechsseitige und dreiseitige Tafeln darstellen und chemische und physikalische Eigenschaften mit dem natürlichen Molybdänglanz teilen. Nur die D. ist bedeutender: 5,06 (die des natürlichen 4,6—4,9). (BMfr. **12**. 545—46. 14/2. [12/12.* 89.].) Nies.

**J. Hazard**, *Erläuterungen zu Section Olbernhau-Purschenstein* (Geolog. Spezialk. des Kgr. Sachsen, bearbeitet unter der Leitung von H. Credner). Das Gebiet dieser bis in die Kammregion des Erzgebirges hinaufreichenden Section wird vornehmlich von der Gneisformation eingenommen, welche die gewöhnliche Gliederung in Biotitgneise mit mittelkörnig-schuppigen, körnig-flaserigen, knotig-flaserigen, äufserst grobflaserigen (Riesengneis), geflammten (Flammengneis) und dichten (dichte Gneise) Varietäten und in Muscovitgneise aufweist, als deren Abänderungen vertreten sind: biotitführende Muscovitgneise mit teils körnig-schuppiger, teils langflaseriger Textur und eigentliche Muscovitgneise. Letztere bieten sich dar in der normalen Ausbildung, ferner als dichte Varietäten als feldspat- und granatreiche Granulitgneise, deren Glimmer jedoch, wenn vorhanden, zum Unterschied von den typischen Granulitgneisen

des Mittelgebirges, nicht Biotit, sondern Muscovit ist, als der glimmer- und granatreiche Granatglimmerfels u. als quarzitschieferartige Abänderungen. Die grobkörnigen Quarzfeldspataggregate der flammenartigen Schmitzen, die sowohl die Flammengneise charakterisieren, als auch gelegentlich in den körnig-schuppigen, wie körnig-flaserigen Gneisen auftreten, bestehen aus Quarz u. Oligoklas (Analyse 1). Der letztere ist also auch in diesen Ausscheidungen, wie im übrigen Gemenge der Biotitgneise vertreten, während bekanntlich der Plagioklas der erzgebirgischen roten Gneise (Muscovitgneise) Albit oder Oligoklasalbit ist. Das gilt auch schon für die biotitführenden Muscovitgneise, welche einen tieferem Horizonte angehören als die reinen Muscovitgneise, u. auf vorliegender Section in den Feldspaten ein Verhältnis von Ca : Na = 1 : 21,8 ergaben, also neben Orthoklas einen fast reinen Natronfeldspat führen. Von untergeordneten Einlagerungen des Gneisgebirges sind hier neben Amphiboliten von Bedeutung: die Serpentinlager von Bad Einsiedel, von Brandau, aus dem Seiffener Grunde u. aus dem Thale des Schweinitsbaches, die 500 m im Streichen u. 10 m Mächtigkeit erreichend sich aus: Olivin, Strahlstein, Granat, sowie einer ganz lichten Hornblende nebst access. Picotit, Rutil, Zirkon u. Apatit als ursprünglichen Gemengteilen zusammensetzen. Doch ist Olivin zum gröfsten Teile, ferner Hornblende serpentinisiert, wobei sich Magnetit ausschied, Granat mehr oder weniger chloritisiert, Calcit, Talk, Eisenoxyd u. Limonit auf Klüften abgelagert. Bei Brandau ist dem Gneisgebirge eine kleine, als Mulde sich darstellende Scholle von Obercarbon u. Rotliegendem aufgelagert. Das erstere einen nur bis etwa 50 m mächtigen Komplex von Gneiskonglomeraten u. Arkosen bildend, führt bis 0,7 m mächtige Flötzchen anthrazitischer Kohle, von zum Teil grofser Reinheit, die nach einer Analyse von Seeler die unter 2 wiedergegebene Zus. besitzt. Das Rotliegende stellt einen nicht weniger mächtigen Komplex von Gneis- u. Porphyrkonglomeraten, thonsteinartigen Porphyrtuffen und Sandsteinen dar.

Von Eruptivgesteinen sind vertreten: 1. ein porphyrischer Granitit, gangförmig mit zwei Generationen von Quarz und Feldspat. Der aus Plagioklas bestehende Anteil des letzteren hat sich als Oligoklas herausgestellt mit beträchtlichem Ca-Gehalte (Ca : Na = 1 : 2,84); 2. stark verwitterter Syenit. — 3. Glimmerdiorit von typischer Zus., d. h. fast ausschliefslich aus Biotit u. Plagioklas bestehend mit access. Quarz, Titanit, Pyrit, Apatit (Mortelgrund). — 4. Basalt: a. Feldspatbasalt von Steinl, als mächtige Decke topographisch hervorragend, sonst aber von höchst einförmiger Zus.; b. der Feldspatbasalt vom Ahornberg vom gleichen Typus, dazu jedoch durch nicht seltene Olivinknollen ausgezeichnet, an deren Zus. sich aufserdem Diopsid, Bronzit, Picotit beteiligen. Die chem. Zus. dieser drei Mineralien, vom Vf. ermittelt, findet sich unter 3, 4, 5. Zu diesem ziemlich grobkörnigen Gemenge mit augenscheinlich kataklastischer, aus den nämlichen Mineralien bestehender Zwischenmasse gesellen sich zuweilen noch gröfsere Hornblendestängel. Die gelegentlich eingeschlossenen Gneisfragmente zeigen die üblichen Frittungen u. Verglasungen; c. Nephelinbasalt des Schafferholzes u. Schwartenberges.

| | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | CaO | $Na_2O$ | $K_2O$ | Glühverl. | FeO | MgO |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 65,86 | 21,27 | 1,93 | 8,59 | 1,69 | 0,47 | — | — |
| 3. | 53,08 | 1,44[1] | 22,34 | — | — | — | 6,05 | 17,05 |
| 4. | 54,52 | — | 0,57 | — | — | — | 10,61 | 34,05 |
| 5. | — | 45,3[2] | $Cr_2O_3$ = 19,0 | — | — | — | 16,8 | 18,9 |

2. C = 89,06; H = 4,78; N = 1,50; O = 4,65; Asche 0,01.

[1] Einschliefslich $Cr_2O_3$. [2] Aus der Differenz.

(ESa. 1889, 1—35.) Sauer.

**A. Stelzner**, *Über die Zusammensetzung des als Übergemengteil in Gneis und Granit auftretenden Apatites.* Derselbe wurde vom Vf. mit Hilfe spez. schwerer Flüssigkeit aus der gepulverten u. von Schmand befreiten Gesteinsmasse isoliert;

Apatit 1. stammt aus normalem Freiberger Gneise u. wurde von R. Sachsse, Nr. 2 stammt aus dem Granitit des Sulzbächlethales, nahe beim Kinzigthale, u. wurde von A. Schertel analysiert. In 2. wurde das Fluor direkt bestimmt, außerdem direkt auf Vanadin- u. Arsensäure, aber mit negativem Resultate geprüft.

| | $P_2O_5$ | CaO | PO | F | Cl | Ca | $SiO_2$ | Sesquioxyd | Unlösl. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 41,37 | 48,94 | — | 3,27 | 0,05 | 3,46 | 0,63 | 0,32 | 1,59 |
| 2. | 38,91 | 45,98 | Spur | 3,22 | Spur | 3,38 | 0,66 | Spur | 7,34. |

Dies ergiebt nach Abzug der Beimengungen für:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 42,60 | 50,40 | — | 3,41 | — | 3,59 |
| 2. | 42,51 | 50,29 | — | 3,51 | — | 3,69 oder für 1. die Formel: |

$10Ca_3P_2O_8 + 3CaF_2$; für 2: $13Ca_3P_2O_8 + 4CaF_2$.

(MJa. 1889. I. 265—68. Briefl. Mitt.) Sauer.

**W. Bruhns**, *Über sekundäre Glaseinschlüsse.* Die mehrfach in gefritteten Gesteinsbrocken verschiedener Eruptivgesteine beobachteten sekundären Glaseinschlüsse lag es nahe, sich als durch Hitzeeinwirkung eingeschmolzene Mikrolitheneinschlüsse zu erklären. Vf. lieferte den experimentellen Nachweis hierfür, indem er einmal ein Stückchen Prasem von Breitenbrunn, ein anderes Mal Fibrolith von Bodenmais mit Granit einschmolz u. $1^1/_2$ Stunde die Schmelzhitze erhielt. In dem ersteren Falle werden die langen Hornblendenädelchen des Quarzes meist zu linear angeriebten Glaströpfchen umgeschmolzen, die merkwürdigerweise durch mit dem Wirth gleichorientierte Quarzsubstanz getrennt erschienen, in dem anderen Falle ist an Stelle der Sillimannitnädelchen, soweit dieselben verändert wurden, ebenfalls Glassubstanz getreten, welche die Überreste der Nädelchen hofartig umgiebt. Mitunter sind die Krystallnädelchen ganz verschwunden, u. es ist an deren Stelle eine Glasnadel getreten. Der für sich, ebenso wie Quarz, für die gewöhnlichen Hitzeeffekte unschmelzbare Sillimannit bildete, offenbar mit ersterem ein leichter schmelzbares, saures Glas. (MJa. 1889. I. 268—70.) Sauer.

**A. Sacchi**, *Die Fluoride führenden vulkanischen Bildungen Campaniens.* Es sind insbesondere die vulkanischen Tuffgesteine, welche eine weite horizontale Verbreitung besitzen, feste, beim Schlage klingende Gesteine, denen keine Laven zwischengelagert sind, die sich durch Gehalt an Fluoriden auszeichnen. Ihr Verbreitungsgebiet beginnt im Norden der Rocca monfina, in weitem Bogen über Ost nach Süd, bei Cusano u. Avellino bis zum Meeresstrande bei Salerno, erreichen bei Monte forte mit 600 m ihre höchste Höhe. Die fluorhaltigen Einschlüsse sind vorwiegend umgewandelte Kalksteinfragmente; die Bildung der Fluoride in ihnen wurde durch Fluorsiliciumexhalationen hervorgerufen. Besonders lehrreich sind die Einschlüsse von Fiano bei Nocera u. Fossa lupara. Sie sind meist umhüllt von einer Glimmerschicht, zum Teil mit Mikrosommit u. anderen Silikaten gemengt, während in dem Kerne Nocerin u. Fluorit eine Rolle spielen. Diese Einschlüsse liegen oft frei in einem Hohlraume des Tuffes, so daſs die Glimmerblättchen der Rinde in den Hohlraum hineinragen. Statt der Glimmerrinde findet man auch ein Gemenge von Fluorit und Calcit. — Der bekannte Piperno von Pianura wird für einen umgewandelten konglomeratischen Tuff erklärt. (Atti d. R. Acc. Mat. Napoli **7**. 1887; MJa. 1889. I. 423—27. Ref. Bauer.) Sauer.

## Notizen.

**G. Cesaro**, *Formeln zur Berechnung der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten des Lichtes in Krystallen als Funktionen der Richtungen der gröſsten und kleinsten Elasticität.* (BMfr. **12**. 64—68. 14./3.* [23./12.] 89. Luttich.) Niss.

Schluſs der Redaktion: den 11. März 1890.

# Chemisches Central-Blatt.

1890 Band I. No. 14. 2. April.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

**Julius Wagner**, *Untersuchungen über die innere Reibung von Flüssigkeiten. I. Über die innere Reibung verdünnter Salzlösungen.* Die Verss. wurden bei 25° mit dem von ARRHENIUS (ZP. I. 285. 1887) und REYHER (**88**. 1499) benutzten Apparate ausgeführt, bei dem die Ausflufszeit aus einer Kapillare gemessen wird. Indem man aufserdem die D. der Lsg., sowie die Ausflufszeit von reinem W. bestimmt, erhält man die innere Reibung der Lsg., die des W. = 1 gesetzt. Die Beobachtungen lassen sich meistens ziemlich gut durch die ARRHENIUS'sche Exponentialformel wiedergeben:

$$\eta = A^x,$$

worin $\eta$ die innere Reibung, $x$ die Konz. in g-Äquivalenten pro Liter und $A$ eine Konstante (Reibung einer Normallösung) bedeutet. Für $A$ findet Vf. folgende Werte:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $BaCl_2$ | 1,1186 | $Ba(NO_3)_2$ | 1,0421 | $CuSO_4$ | 1,3533 |
| $CaCl_2$ | 1,1558 | $BeSO_4$ | 1,3507 | $Li_2SO_4$ | 1,2911 |
| $CdCl_2$ | 1,1351 | $Pb(NO_3)_2$ | 1,0897 | $Mg(NO_3)_2$ | 1,1704 |
| $KCl$ | 0,9776 | $Ca(NO_3)_2$ | 1,1074 | $MgSO_4$ | 1,3584 |
| $CoCl_2$ | 1,2044 | $CdSO_4$ | 1,3428 | $Mn(NO_3)_2$ | 1,1837 |
| $CuCl_2$ | 1,2067 | $K_2CrO_4$ | 1,1081 | $MgSO_4$ | 1,3566 |
| $SiCl$ | 1,1367 | $FeCy_6K_3$ | 1,0555 | $Na_2SO_4$ | 1,2253 |
| $MgCl_2$ | 1,1970 | $FeCy_6K_4$ | 1,1051 | $Ni(NO_3)_2$ | 1,1777 |
| $MnCl_2$ | 1,2076 | $KNO_3$ | 0,9664 | $H_2SO_4$ | 1,0880 |
| $NiCl_2$ | 1,2011 | $K_2SO_4$ | 1,0982 | $AgNO_3$ | 1,0447 |
| $SrCl_2$ | 1,1391 | $Co(NO_3)_2$ | 1,1581 | $Sr(NO_3)_2$ | 1,1078 |
| $ZnCl_2$ | 1,1985 | $CoSO_4$ | 1,3517 | $Zn(NO_3)_2$ | 1,1666 |
| $Al_2(SO_4)_3$ | 1,3931 | $Cu(NO_3)_2$ | 1,1729 | $ZnSO_4$ | 1,3613 |

Bei der Diskussion des sehr reichhaltigen Beobachtungsmateriales ergiebt sich, dafs die Veränderung, welche der Zusatz eines Salzes in der inneren Reibung des W. hervorbringt, sich zwar sicherlich additiv aus der Reibung des Metalles und des Säureradikals zusammensetzt, dafs jedoch der additive Charakter hier viel weniger deutlich wie bei anderen Eigenschaften der Salzlsgg. hervortritt, wohl deshalb, weil auf die innere Reibung der Molekularzustand des Salzes von besonders grofsem Einflusse ist. Durch mehr oder weniger weitgehende elektrolytische Dissociation kann die innere Reibung sowohl vergröfsert wie verringert werden; wann das eine oder das andere eintritt, kann zur Zeit noch nicht beurteilt werden, doch beeinflufst fortschreitende Dissociation die Änderung der D. und der Reibung im gleichen Sinne.

Die Reibung des positiven Bestandteiles des Salzes stellt sich als periodische Funktion des Atomgewichtes heraus, wie aus der vom Vf. gegebenen Zusammenstellung der Reibungskonstanten der Chloride, Nitrate und Sulfate ersichtlich ist. (ZP. 5. 31—52. 7/2. [1/12. 89.] Physik.-chem. Lab. Leipzig.) NERNST.

**Ph. A. Guye**, *Molekulare Konstitution der Körper beim kritischen Punkte.* Zwischen dem molekularen Brechungsvermögen $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d}\right)$ und dem kritischen Koeffizienten, d. h. dem Verhältnis der absoluten kritischen Temperatur zum kritischen

Druck, findet Vf. einen ungefähren Parallelismus, indem bei einer Anzahl organischer Verbb. das Verhältnis beider Gröfsen annähernd konstant ist und sich in der Nähe des Wertes 1,8 bewegt. Wäre diese Beziehung eine allgemeine, so könnte man natürlich auch umgekehrt aus dem molekularen Brechungsvermögen, welches sich bekanntlich nach den von GLADSTONE, LANDOLT, BRÜHL angegebenen Regeln aus der Konstitution der betreffenden Verb. annähernd berechnen läfst, den in den seltensten Fällen bekannten kritischen Koeffizient erhalten. (Cr. **110**. 141—44. [20/1.*].) NERNST.

**F. M. Raoult** u. **A. Recoura**, *Über die Dampftension der Lsgg. in Essigsäure.* Vff. haben den Siedepunkt von Lsgg. in Essigsäure unter bekanntem Druck f bestimmt; da der Dampfdruck f der reinen Essigsäure bekannt ist, so waren alle Daten zur Prüfung der Formel vorhanden, nach welcher die relative Dampfdruckerniedrigung $\frac{f-f'}{f}$, wo sich f natürlich auf dieselbe Temperatur wie f' bezieht, gleich der Anzahl Moleküle des gelösten Körpers zu der des Lösungsmittels ist. Vff. finden aber nun, dafs der Ausdruck $\frac{100\,(f-f')}{f'\,P} \cdot \frac{M}{M'}$, worin P das Gewicht der gelösten Substanz (Nitronaphtalin, Pikrinsäure, Kaliumacetat etc.) in 100 g des Lösungsmittels, M und M' die Molekulargewichte von gel. Körper und Lösungsmittel bedeuten, nicht gleich 1 ist, sondern sich innerhalb der Grenzen 1,57 bis 1,68 bewegt und im Mittel gleich 1,61 beträgt. Für M war der Wert 60 eingeführt; berücksichtigt man aber, dafs der gesättigte Dampf der Essigsäure bei den Temperaturen der Messungen nicht die normale DD. 2,08 besitzt, sondern eine höhere, 3,35, und führt man dementsprechend in obige Gleichung für M' anstatt 60 den Wert $60\frac{3,35}{208} = 97$ ein, so verschwindet die beobachtete Diskrepanz. (Dies war übrigens nach der von VAN'T HOFF gegebenen thermodynamischen Ableitung obigen Ausdruckes vorauszusehen; bei der Berechnung der Arbeit, um Lösungsmittel und gelösten Körper voneinander zu trennen, geht bekanntlich die bei normalen Verhältnissen M' proportionale DD. des gesättigten Dampfes ein. D. Ref.) (Cr. **110**. 402—5. [24/2.*].) NERNST.

**Svante Arrhenius**, *Über die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Elektrolyten.* Nach den neueren Anschauungen über die Konstitution der Salze in wss. Lsg. läuft die Frage nach dem chemischen Gleichgewicht zwischen in Lsg. befindlichen Salzen, Säuren und Basen darauf hinaus, wieviel freie Ionen und wieviel nicht dissociierte Moleküle sich in der Lsg. befinden. Für einfachere Fälle, Gleichgewicht zwischen zwei gleichionigen Elektrolyten, von denen der eine stark, der andere wenig dissociiert ist, sind die diesbezüglichen Gesetze bereits früher (**88**. 847) vom Vf. entwickelt worden; jetzt wird mit Hilfe feinerer Meſsmethoden (Bestimmung der Menge freier H-Ionen aus der Geschwindigkeit der Zuckerinversion) zunächst derselbe Gleichgewichtszustand (Essigsäure und essigsaures Natrium), sowie auch der sehr viel kompliziertere zwischen einer starken, einer schwachen Säure und ihren Natriumsalzen untersucht, und die durchgehende Giltigkeit der aus der elektrischen Dissociationstheorie abgeleiteten Gesetzmäfsigkeiten erwiesen. Auch die früher vielfach aber unzulänglich diskutierte Frage, wie sich zwei Säuren in eine zu ihrer Neutralisation in nicht hinreichender Menge vorhandenen Basis teilen, findet jetzt eine an der Erfahrung vortrefflich bestätigte Lösung.

Wenn sich zwei Elektrolyte, die kein gemeinsames Ion enthalten, in wss. Lsg. befinden, so stellt sich zwischen ihnen ein bereits recht verwickelter Gleichgewichtszustand her, indem acht verschiedene Körper (vier Ionen und die vier aus ihnen kombinierbaren inaktiven Moleküle) sich in der Lsg. befinden. Die Übersicht wird aber sehr durch folgende, vom Vf. aufgefundene Regeln erleichtert, die zwar nicht zu streng, aber sehr annähernd richtigen Resultaten führen: 1. Der Dissociationsgrad einer schwachen Säure ist bei Anwesenheit von Salzen der Salzmenge umgekehrt

proportional. 2. Wenn eine schwache Säure in einer mehrere stark dissociierte Körper enthaltenden Lsg. sich befindet, so berechnet man ihren Dissociationsgrad in derselben Weise, wie wenn die dissociierten Teile dieser Körper dissociierte Teile des Na-Salzes dieser Säure wären. 3. Zwei Säuren teilen sich in eine Basis im Verhältnis ihrer Dissociationsgrade bei derselben Verdünnung.

Bei der Besprechung von WALKER's Versuchen über die Zers. schwacher Basen durch W. gelangt Vf. zu dem Ergebnis, daſs auch das W. wie ein schwach dissociierter Elektrolyt zu behandeln ist, dessen Dissociationskonstante 28500 mal so klein wie die des Anilins ist.

Als allgemeinstes Ergebnis der Rechnungen und Versuche des Vf.s läſst sich die Thatsache hinstellen, daſs GULDBERG-WAAGE's Gesetz der Wasserwirkung durchgehend sich bewährt, sobald man dem Mechanismus der jeweilig betrachteten Rk. entsprechend die Ionen und die nicht dissociierten Moleküle als die aktiven Massen einführt. (ZP. 5. 1—22. 7/2. [Dez. 89.] Upsala.) NERNST.

**Lothar Meyer**, *Über das Wesen des osmotischen Druckes.* Vf. bestreitet, daſs, wie VAN'T HOFF angenommen hat, der besonders von PFEFFER eingehend studierte osmotische Druck vom gelösten Körper herrühre, daſs er vielmehr ein Druck desjenigen Stoffes, den die Wand durchläſst, sei. Vf. erklärt es ferner für willkürlich, zwischen Lösungsmittel und gel. Körper zu unterscheiden, weil eben beide in der Mischung als tropfbar flüssige Gemische enthalten seien. Scheidet man eine Mischung von W. und Weingeist durch eine tierische Membran von reinem W., so geht durch diese das W. hindurch; scheidet man sie hingegen durch eine Kautschuklamelle von reinem Weingeist, so wird sie anstatt für das W. für den Weingeist durchlässig, woraus Vf. schlieſst, daſs der Unterschied im Verhalten der Bestandteile lediglich in der Natur der Membran und nicht in der der Fl. beruht, und daſs immer der Körper, der frei durch die Membran hindurch geht, auf diese drückt. Bringt man eine mit Luft gefüllte poröse Thonzelle in Wasserstoff, so strömt dieser schneller hinein, als jene heraus diffundiert; „niemand wird diese Drucksteigerung der Luft zuschreiben, sondern jeder nur dem Wasserstoffe, also dem Stoffe, für welchen die Wand leichter durchgängig ist.“ — Die Thatsache, daſs in einigen Fällen der osmotische Druck ebensogroſs ist wie der entsprechende Gasdruck, lasse noch nicht auf die Gleichheit des Ursprungs beider Gröſsen schlieſsen. Schlieſslich schlägt Vf. vor, für die Bezeichnung „osmotischer Druck“, die zu Irrtümern Anlaſs geben könne, eine andere zu wählen. (ZP. 5. 23—27. 7/2. [14/12. 89.] Tübingen.) NERNST.

**J. H. van't Hoff**, *Über das Wesen des osmotischen Druckes.* (Antwort an Herrn LOTHAR MEYER [s. o.].) Die Wahl eines anderen Namens für den „osmotischen Druck“ erscheint Vf. ungeeignet, weil der Druck, welcher bei den theoretischen Entwickelungen in Frage kommt, mit dem bis dahin so bezeichneten zusammen fällt. Bei dieser Definition handelt es sich um eine experimentell bestimmbare Gröſse, die man in thermodynamische Rechnungen einführen kann, auch ohne über ihr Wesen orientiert zu sein. Die Gleichheit des osmotischen Druckes und des entsprechenden Gasdruckes ist nicht, wie MEYER meint, nur aus PFEFFER's Versuchen abzuleiten, sondern folgt in aller Strenge aus dem HENRY'schen Gesetze, sowie aus den in neuerer Zeit so oft verifizierten Gesetzen der Gefrierpunktserniedrigung.

Daſs im Gegensatz zu MEYER's Einwänden der osmotische Druck vom gelösten Körper und nicht vom Lösungsmittel herrührt, macht gerade die von MEYER zum Vergleich herangezogene Osmose der Gase wahrscheinlich. Es befinde sich Stickstoff in einer Zelle, welche für ihn undurchlässig ist, durch die Wasserstoff aber frei hindurchdiffundieren kann. Dann stellt sich ein innerhalb und auſserhalb der Zelle gleicher Druck des Wasserstoffs her, und ohne Zweifel rührt der im Innern der Zelle herrschende Überdruck vom Stickstoff und nicht vom Wasserstoff her, wie MEYER meint. Komprimiert man jetzt den auſsen befindlichen Wasserstoff, bis er flüssig

wird, so erhält man im Innern der Zelle eine Lsg. von Stickstoff in flüssigem Wasserstoff, aufsen hingegen reinen Wasserstoff, und der frühere Gasdruck des Stickstoffes zeigt sich jetzt in gleicher Gröfse als „osmotischer Druck“. (ZP. 5. 174—76. 6/3. Amsterdam.) NERNST.

**Arthur A. Noyes**, *Über die Abweichungen von den Gasgesetzen in Lösungen.* Bekanntlich ändert sich das aus der Gefrierpunktserniedrigung einer Lsg. berechnete Molekulargewicht des gel. Körpers oft sehr erheblich mit der Konz. derselben; auf einem ähnlichen Wege, wie von BREDIG kürzlich betreten (**90**. I. 69), sucht Vf. diesen Abweichungen durch Einführung von Korrektionsgliedern Rechnung zu tragen, indem er die VAN DER WAALS'sche Theorie auf die in Lsg. befindlichen Körper überträgt. Sowohl zu dem osmotischen Druck p wie zu dem Volum v der Lsg. müssen hiernach Gröfsen addiert werden, welche der Anziehung der Moleküle zwischen Lösungsmittel u. gel. Körper und dem von ihnen eingenommenen Raum entsprechen. Bei Beschränkung auf nicht zu hohe Konzz. kann das Prod. dieser beiden Korrektionsglieder gegen p und v vernachlässigt werden, und man gelangt dann zu der einfachen Gleichung, dafs anstatt p v (BOYLE'sches Gesetz für Lsgg.) p(v—d) eine Konstante ist, wo d sowohl von der Natur des Lösungsmittels, wie von der des gel. Stoffes abhängig ist. BECKMANN's (**88**. 1499) und EYKMAN's (**90**. I. 206) zahlreiche Messungen bestätigen obige Formel bis zu sehr beträchtlichen Konzz. auf das beste, so dafs man sich derselben gut bedienen kann, um auf grofse Verdd. sicher zu extrapolieren.

Von besonderem Interesse ist die theoretische Bedeutung der Konstanten d; mit ihrer Hilfe läfst sich eine Gleichung von der Form:

$$A_1b_1 - A_2b_2 = AX$$

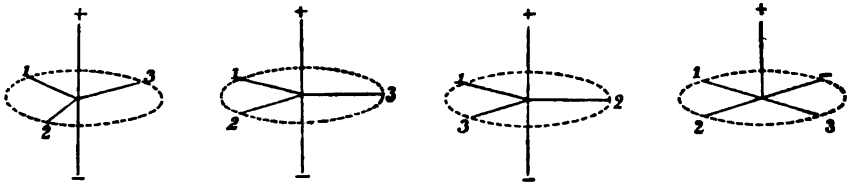
ableiten; darin sind $A_1$, $A_2$, A aus den Gefrierpunktserniedrigungen berechenbare Zahlenkoeffizienten, X eine unbekannte, aber sicherlich positive Gröfse von ziemlich verwickelter theoretischer Bedeutung. $b_1$ und $b_2$ sind dem von den Molekülen zweier gel. Stoffe eingenommenen Raume proportional. Wenn nun $A_1 - A_2$ von entgegengesetztem Vorzeichen ist wie A, so kann man offenbar entscheiden, ob $b_1$ gröfser oder kleiner als $b_2$ ist, und da dieser Fall sehr häufig eintritt, konnte Vf. bei vielen Körpern bestimmen, in welcher Reihenfolge die von ihren Molekülen eingenommenen Räume stehen. So haben Phenol, Kresol, Phenetol, Anethol, Safrol, Eugenol, Menthol, Äthyleugenol nach den von ihnen erzeugten Gefrierpunktserniedrigungen Moleküle von der Reihenfolge nach immer zunehmender Ausdehnung, und dies stimmt vollkommen mit den aus ihrer Konstitution zu ziehenden Folgerungen, weil in dieser Reihe jedesmal eine gröfsere Atomgruppe an Stelle einer kleineren getreten ist. (ZP. 5. 53—67. 7/2. Physik. chem. Lab. Leipzig.) NERNST.

**Hans Jahn**, *Über die Beziehungen zwischen thermischer Energie und Stromenergie galvanischer Elemente.* Eine Zusammenstellung der vom Vf. in den letzten Jahren angestellten Messungen über die in galvanischen Elementen und Thermoketten auftretenden Wärmetönungen. (ZPU. 3. 129—35. Februar.) NERNST.

**Robert Behrend**, *Zur Stereochemie stickstoffhaltiger Körper.* Bei seinen Unterss. über Alkylderivate des Hydroxylamins (**89**. I. 537; II. 253) schien es dem Vf., dafs zwar aus p-Nitrobenzylhydroxylamin u. Benzylchlorid einerseits u. aus $\beta$-Benzylhydroxylamin u. Nitrobenzylchlorid andererseits stets dasselbe $\beta$-Benzyl-p-nitrobenzylhydroxylamin entstände, dafs aber die Chlorhydrate nach Krystallform u. Löslichkeit verschieden wären. Dieser nachträglich nicht bestätigte Umstand hat eine Vorstellung über die Natur des Stickstoffes erzeugt, welche auf der Annahme beruht, dafs durch die drei mit dem Stickstoffe in den Ammoniaken verbundenen Atome oder Atomgruppen stets eine Ebene gelegt werden kann, und dafs in den Salzen etc. die Bestandteile der Säure etc., also z. B. Cl u. H, $CH_3$ u. J, sich auf beiden Seiten dieser Ebene an vorher fixierten Punkten an das Stickstoffatom anlagern. Letzteres besitzt also je einen positiven und negativen Pol (I). Es sind deshalb (II u. III) zwei verschiedene

substituierte Ammoniake möglich, die freilich kaum unterscheidbar sein werden, dann aber verschiedene Salze derselben, welche sich wie die beiden aktiven Weinsäuren verhalten. Verss., solche Salze in optisch aktive, nach Art der Traubensäure zu trennen, hatten noch keinen Erfolg. Möglicherweise tritt ein in beiden Fällen natürlich identischer Gleichgewichtszustand (IV) ein, wenn alle Valenzen gesättigt sind,

I II III IV

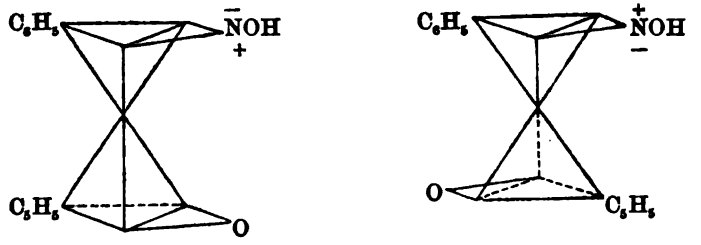


hierauf würde auch deuten, daſs nach MEYER u. LECCO aus Diäthylamin u. Methyljodid dasselbe Prod. entsteht wie aus Äthylmethylamin u. Äthyljodid. (Ref. möchte hierzu bemerken, daſs VAN'T HOFF eine Verschiedenheit beider Körper trotz gleicher physikalischer Eigenschaften, wie Krystallform etc., um deswillen nicht für ausgeschlossen hält, weil für die Verb. sich zwei geometrische Formen denken lassen, welche gleiche Symmetrieverhältnisse besitzen. Diese sind auch bei BEHREND's Auffassung vorhanden, so lange nicht bestimmtere Annahmen über die Affinitätsrichtungen gemacht werden.

Die Isomerie der Benziloxime wird durch die folgenden Formeln erklärt, wobei angenommen ist, daſs die Kohlenstoffatome, an sich frei um die gemeinschaftliche Axe beweglich, durch den Einfluſs richtender Kräfte der mit ihnen verbundenen Radikale in bestimmte Gleichgewichtslagen eingestellt werden.

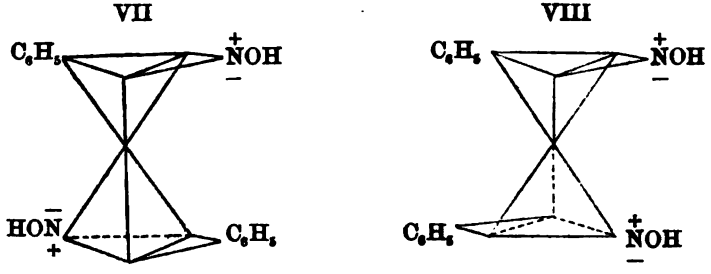
In den Monoximen zieht die Oximidogruppe den negativen Sauerstoff oder das schwach positive Phenyl (V u. VI) an, in den Dioximen zieht der negative Pol der Isonitroso-

V VI



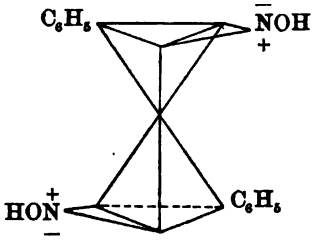
gruppe das positive Phenyl (VII) oder den positiven Pol der zweiten Oximidogruppe (VIII)

VII VIII



an ($\beta$- u. $\gamma$-Dioxim), dann besteht noch die dritte Modifikation, in welcher der positive Pol der Isonitrosogruppe auf den gleichstarken, gleichnamigen Pol der zweiten Isonitrosogruppe stärker abstofsend wirkt, als auf das weniger positive Phenyl ($\alpha$-Dioxim IX).

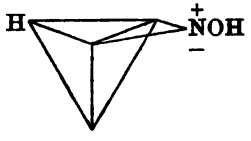
IX



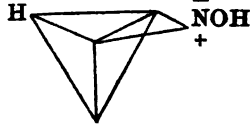

Diese Auffassung der Benziloxime deckt sich äufserlich mit der von AUWERS und MEYER (**89**. II. 688), legt aber die Ursache der Verschiedenheit in die mit den Kohlenstoffatomen verbundenen Radikale. Dafs nur solche Ketone strukturidentische, aber isomere Oxime bilden, bei welchen zwei frei um die gemeinschaftliche Axe bewegliche C-Atome bekannt sind, wird durch die Annahme des Vf.'s sehr wohl erklärt.

Für das Benzaldoxim scheint das Bestehen der beiden strukturidentischen Isomeren wohl denkbar (X u. XI), doch dürften sie kaum unterscheidbar sein, also in den bekannten beiden Oximen nicht vorliegen. GOLDSCHMIDT's Beweis (**89**. II. 268) gegen der letzteren Strukturverschiedenheit hält Vf. besonders mit Rücksicht auf die umwandlungsfähige Natur des Phenylcyanats nicht für bindend. (B. **23**. 454—58. 10/3. [10/2.] Leipzig. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

X

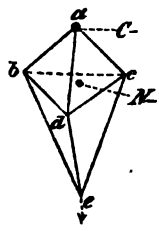



XI

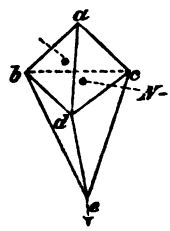



**C. W. Willgerodt**, *Zur Kenntnis der räumlichen Anordnung der Atome in stickstoffhaltigen Verbindungen.* Vf. tritt zunächst in eine Polemik gegen HANTZSCH (**89**. II. 370) ein u. will derjenige gewesen sein, der zuerst über räumliche Isomerie stickstoffhaltiger Verbb. berichtet hat (**88**. 1030). (Dies ist indessen schon 1881 von VAN'T HOFF in dessen Ansichten über die organische Chemie Bd. I. S. 80 geschehen. Ref.) Ferner giebt Vf. Raumformeln von Stickstoffverbb. u. stickstoffhaltigen Radikalen, die sich nach seiner Ansicht später vielleicht auf isomere Stickstoffverbb. anwenden lassen. Gegeben werden die Konfigurationen für Alkylcarbylamine, Blausäure u. Nitrile etc., Imidverbb., welche ein doppelt an ein Kohlenstoffatom gebundenes N-Atom enthalten, Hydroxylamin (drei Formen), Oxime (drei Formen), Salpetersäure (drei Formen), salpetrige Säure (drei Formen), Stickoxyd oder Nitrosogruppe (zwei Formen), Stickstoffdioxyd oder Nitrogruppe (zwei Formen), zweiatomiges Stickstoffmolekül. Da, wie man sieht, im allgemeinen mehr Formen als thatsächlich bestehende isomere vorhanden sind, so soll hier als Beispiel für die Betrachtungsweise des Vf.'s nur die Konfiguration der Alkylcarbylamine wiedergegeben werden.

I



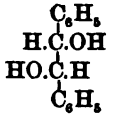

II



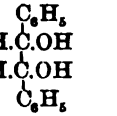
„In den Carbylaminen ist ein Kohlenstoffatom mit vier Valenzen an Stickstoff gebunden, die fünfte Valenz des letzteren fesselt das Alkyl. Der Zusammenhang dieser Atome im Raume wird durch beide oben gegebene Raumformeln zur Anschauung gebracht. In Konfiguration I liegt das Kohlenstoffatom in der Kraftsphäre des Stickstoffatomes N, es nimmt seinen Platz in einem Tetraëder ein, das gleichzeitig dem Kraftdoppeltetraëder des Stickstoffes angehört, das vierwertige Kohlenstoffatom sättigt das Stickstoffatom in den Punkten a, b, c, d, die fünfte, noch übrig bleibende Valenz fesselt in e das Alkyl. — In der Konfiguration II befindet sich das Kohlenstoffatom auf dem Punkte a u. neutralisiert von da aus die vier bezeichneten Valenzen des Stickstoffes, der senkrecht unter demselben ruht.“

Der Vf. geht ferner auf die Isomerieverhältnisse bei dem Hydro- u. Isohydrobenzoin ein, um zu beweisen, „dafs nicht nur stickstoffhaltige Radikale mit mehrfacher Bindung in geometrisch isomeren Verbb. eine Rolle zu spielen vermögen“, u. erörtert unter der Annahme, dafs Hydrobenzoin durch die begünstigte Formel I, Isohydrobenzoin durch die weniger begünstigte II zu geben sei:

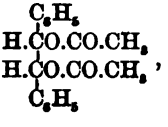
I



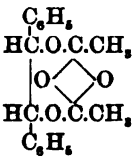
II



das chemische Verhalten dieser Verbb. Hierbei spricht er die Ansicht aus, die vorzugsweise Bild der weniger begünstigten Form des Isohydrobenzoinacetats aus dem Chlorid des Hydrobenzoins durch Silberacetat sei dadurch bedingt, dafs die beiden Acetylgruppen sich untereinander in der Weise binden. wie es für die saueren Salze der Essigsäure angenommen wird. Das Isohydrobenzoinacetat ist also nicht:



sondern



Es mufs übrigens hervorgehoben werden, dafs die obigen Formeln für die Hydrobenzoine nur unter Annahmen verschieden sind, welche aus des Vf.'s Darstellung nicht zu ersehen sind. (Jpr. **41**. 291—300. Freiburg i. B. 10/2.) WAGNER.

**Alex. Naumann**, *Stereochemisch-mechanische Betrachtungen über ein- und mehrfache Bindung der Atome und deren Übergänge ineinander.* Vf. nimmt mit VAN'T HOFF an, dafs die vier Anziehungsrichtungen des Kohlenstoffatoms gegen die vier Ecken eines regulären Tetraëders gerichtet sind, dessen Mittelpunkt mit dem Schwerpunkt des Kohlenstoffatoms zusammenfällt, und weiter, dafs die Anziehung zur vollen Wirkung nur kommt, wenn die Anziehungarichtung mit der Verbindungslinie der Schwerpunkte der verbundenen Atome zusammenfällt, anderenfalls aber nur mit der in diese Richtung fallenden Komponente. Das Tetraëder soll ein reguläres bleiben, gleichviel welche Atome mit dem Kohlenstoffatom in Verb. stehen, d. h. die vier Valenzen des Kohlenstoffes sind ihrer Gröfse nach unveränderlich. Es ergiebt sich dann ohne weiteres, dafs bei doppelter Bindung die Anziehungskraft gleich $2 \times 0{,}5774, b = 1{,}1548$ und bei dreifacher gleich $3 \times 0{,}333 = 1$ ist, wenn die Kraft bei einfacher Bindung gleich 1 gesetzt wird. Weiter mufs die Aufhebung der einzelnen Bindung unter nachfolgenden Bedingungen für die dafür aufzuwendenden Kräftebeiträge k stattfinden:

Übergang der 3fachen in die 2fache : $k > 0{,}333$
„ „ 2fachen „ „ 1fache : $k > 0{,}5774$
„ „ 1fachen „ „ 0fache : $k > 1$.

Umgekehrt kommen neue Bindungen zustande, wenn die Atome stark von der Gleichgewichtslage, z. B. durch Temperaturerhöhung abweichen.

Diese Betrachtungen können auf andere vierwertige oder drei- und zweiwertige Atome übertragen werden, wenn die folgende weitere Annahme gemacht wird:

„Die Entfernungen der Angriffspunkte zweier Bindungseinheiten mehrwertiger Atome sind ebenso groſs wie bei dem Kohlenstoffatom, und der Schwerpunkt der Atome liegt ganz entsprechend demjenigen des Kohlenstoffatomes.“ Die dreiwertigen Atome, z. B. Stickstoff, sind stumpfe Pyramiden, deren Basis gleich einer Tetraëderfläche, und deren Höhe gleich der Entfernung des Tetraëdermittelpunktes von einer Seitenfläche, während die zweiwertigen Atome, z. B. Sauerstoff, als gleichschenkelige Dreiecke erscheinen, deren Basis die Tetraëderkante, und deren Höhe gleich der Entfernung des Tetraëdermittelpunktes von Kante ist. Mit dieser Zurückführung aller Atome auf die Maſseinheiten des Kohlenstofftetraëders soll aber keineswegs ausgesprochen werden, daſs die Stärke der Bindungseinheit bei allen Atomen gleich ist, sondern nur bewirkt werden, daſs für alle Elemente der Satz gilt: Die doppelte Bindung ist = 1,1548 der einfachen, die dreifache gleich der einfachen. (Es wäre deshalb wohl richtiger, die letzte Annahme so zu fassen: Die Winkel zweier Bindungsrichtungen sind konstant und gleich 109°28′. Dann würden die verschiedenen Atome durch verschieden groſse Gebilde dargestellt, u. zwar durch um so gröſsere, je kleiner die Stärke der Bindungseinheit ist, weil mit der Gröſse die Entfernung des Angriffspunktes vom Schwerpunkt wächst. Und da das gröſsere Atom verhältnismäſsig weniger weit in den Winkel bei doppelter oder die Pyramide bei dreifacher eindringen kann, so kommt auch hier in diesen Fällen die geringere Anziehungskraft des gröſseren Atoms sehr anschaulich zur Geltung. Ref.) Bei einfach gebundenen Atomen liegen die Schwerpunkte und je eine Ecke in einer Linie, bei doppelt oder dreifach gebundenen geht die Verbindungslinie der Schwerpunkte durch die Mitte der gemeinschaftlichen Kante oder Fläche.

Nach dem Vf. stehen die gemachten Folgerungen mit vielen Thatsachen im Einklange, jedoch sind hierfür keine Beispiele gegeben. Wenn bei komplizierteren Atomsystemen die Verbindungslinie der Schwerpunkte von der Resultante der Bindungseinheiten abweicht, entstehen Spannungen in den Berührungspunkten, besonders ist dies bei ringförmigen Systemen der Fall. (B. **23**. 477—84. 10/3. [20/2.].) WAGNER.

## Anorganische Chemie.

**J. Tudor Cundall**, *Über die Produktion von Ozon durch Flammen.* Befestigt man eine Röhre von 3 mm Durchmesser so über einer Bunsenflamme, daſs ihre Mündung sich 5 mm höher als das Rohr des Brenners und 5 mm seitlich von der Flamme befindet, und saugt Luft aus der Nähe der Flamme an, so hat die Luft den deutlichen Geruch und Geschmack des Ozons. Es gelang dem Vf. aber nicht, ein gegen Stickoxyde indifferentes Reagens zu finden, durch das Ozon in der Luft sicher nachgewiesen werden konnte. (LChS. [20/2.*]; ChN. **61**. 119. 7/3.) BODL.

**A. Fock** und **K. Klüſs**, *Zur Kenntnis der thioschwefelsauren Salze.* (Dritte Abhandl., vgl. **90**. I. 211. 246.) $MnS_2O_3 + 5H_2O$ (VORTMANN **89**. II. 905) war nicht krystallisiert zu erhalten; $CdS_2O_3 + 2H_2O$, monosymmetrisch, wird aus $SnS_2O_3$ und $CdSO_4$ und Vers. der Lsg. mit A. u. Ä. erhalten; $K(NH_4)S_2O_3$, tafelförmige Krystalle, monosymmetrisch, 1,3547 : 1 : 0,8521, $\beta$ = 89°39′, in den ersten Anschüssen aus der gemischten Lsg. der Komponenten war auch etwas Ammonsalz enthalten. Das Doppelsalz giebt mit Äthylbromid das Kaliumäthylthiosulfat, $KO.SO_2SC_2H_5$, monosymmetrisch, und ist deshalb selbst als $KO.SO_2.SNH_4$ zu bezeichnen. Die isomere Verb. $NH_4O.SO_2.SK$ war nicht zu erhalten, sowohl als $CNH_4.HSO_3$ mit $K_2CO_3$, als

$KHSO_4$ mit $(NH_4)_2CO_3$ abgesättigt und mit $Sb_2S_5$ (**89**. II. 633) gekocht wurde, entstand nur das beschriebene Salz, $K_2S_2O_8 + MgS_2O_8 + 6H_2O$, monosymmetrisch, 2,001 : 1 : 0,4744, $\beta = 72°29'$; $(NH_4)_2S_2O_8 + MgS_2O_8 + 6$ aq, Prismen durch Verdampfen bei 35° erhalten, monosymmetrisch 0,6422 : 1 : 0,9238, $\beta = 74°26'$. (B. **23**. 534—41. 10/3. [27/2.] Berlin. II. Univ.-Lab.) WAGNER.

**G. J. Fowler** und **J. Grant**, *Einfluſs verschiedener Oxyde auf die Zersetzung von Kaliumchlorat.* In zahlreichen Verss. wurde Kaliumchlorat mit verschiedenen Metalloxyden zusammen erhitzt und die Temperatur, bei welcher Sauerstoff sich zu entwickeln begann, die Menge des entwickelten Chlors und die Zus. des Rückstandes wurden bestimmt. *Saure Oxyde*, wie $V_2O_5$, $WO_3$ und $U_2O_5$, verursachen die Entwickelung von Sauerstoff bei niederer Temperatur, und es bilden sich Metavanadat, Wolframat oder Uranat, Chlor entweicht, und ein Teil des Sauerstoffes vom $KClO_3$ bleibt im Rückstand; die Rk. ist: $4KClO_3 + 2V_2O_5 = 2K_2O.V_2O_5 + 2Cl_2 + 5O_2$. *Thonerde* wirkt wahrscheinlich ähnlich, aber minder energisch als die mehr sauren Oxyde. *Chromoxyd* bewirkt Entwickelung von Sauerstoff bei niedrigerer Temperatur und von Chlor, ein Teil des O bleibt im Rückstande: $8KClO_3 + 2Cr_2O_3 = 4K_2CrO_4 + 4Cl_2 + 7O_2$. Die *Sesquioxyde* von Fe, Co, Ni, ferner *Kupferoxyd* und *Mangansuperoxyd* bewirken Entwickelung von Sauerstoff bei niedriger Temperatur und von wenig Chlor. Die Oxyde bleiben unverändert im Rückstande. Die Ergebnisse der Versuche am $MnO_2$ bestätigen die Erklärung von MAC LEOD (**89**. I. 689). Das $MnO_2$ zers. zuerst das $KClO_3$ durch seine Verwandtschaft zu O und $K_2O$ unter Entstehung von Permanganat; dieses zerfällt in Manganat, $MnO_2$ und $O_2$. Das $K_2MnO_4$ wird durch Chlor in KCl und $MnO_2$ zers., welches so wieder frei wird. Zufügung von Natriumcarbonat verzögert die Entwickelung von O, wahrscheinlich weil das Manganat dadurch beständiger wird. Ähnlich ist die Erklärung für die Wirkung der anderen Oxyde dieser Klasse. *Kalk*, *Baryt* und *Bleioxyd* beschleunigen die Entwickelung von Sauerstoff aus $KClO_3$ nicht; wohl aber zerfällt letzteres unterhalb seiner normalen Zersetzungstemperatur unter Bildung von Superoxyd ($CaO_2$, $BaO_2$, $PbO_2$) und KCl. Wird dagegen $KClO_3$ mit den *Superoxyden* von Barium und Blei erhitzt, so werden diese reduziert, und es entsteht, ohne daſs sich O entwickelt, Perchlorat. Demzufolge tritt auch bei der Erhitzung der Oxyde mit $KClO_3$ Bildung von Perchlorat ein in Mengen, die abhängig sind von dem Mengenverhältnis der auf einander wirkenden Stoffe. Krystallwasser in den Oxyden verzögert die Entwickelung von O, wahrscheinlich wegen des Wärmeverbrauchs für die Verdampfung. Von Bedeutung ist auch die physikalische Beschaffenheit der angewandten Oxyde; auf trockenem Wege bereitetes CuO ist wirkungslos. Andererseits wirken manche *mechanische Beimengungen*, wie Glaspulver, Kaolin, Sand, beschleunigend auf die Sauerstoffentwickelung. *Zinkoxyd* u. *Magnesia* sind wirkungslos. (LChS. [20/2.*]; ChN. **61**. 117.) BODL.

**Sigmund Neumann**, *Zur Entstehung von Nitraten und Nitriten beim Verdunsten des Wassers.* Vf. sucht die Frage zu beantworten, ob sich beim Eindampfen eines zu untersuchenden Trinkwassers — welche Operation bei Analysen die erste ist — nicht etwa Nitrate oder Nitrite bilden, und wenn ja, wie man im W. Nitrate und Nitrite nachweisen könne. Ein W., welches selbst nur Spuren von Nitriten zeigt, ist bekanntlich schon zu den verdächtigen zu zählen, da es vermutlich mit in Zers. begriffenen organischen Körpern in Berührung war. Mit der vom Vf. behandelten Frage haben sich früher insbesondere DUMAS und DE MARTIGNY, SCHÖNBEIN, BOHLIG, CARIUS, ZABELIN, WEITH u. WEBER, HOPPE-SEYLER, FREDA, WARINGTON, SAUSSURE, BÖTTGER, ZÖLLER und GRETE, WRIGHT, BERTHELOT und MEUSEL beschäftigt. Die zum Teil stark divergierenden Ansichten genannter Forscher führt Vf. hauptsächlich auf den Umstand zurück, daſs sie noch nicht über eine verläſsliche Nitritrk. verfügten. Vf. hält die von GRIESS angegebenen Rkk. auf Nitrit für die sichersten, und zwar giebt er der zweiten Rk. den Vorzug vor der ersten. Nach

dem Vorgange von PERCY SMITH hat Vf. die $H_2SO_4$ durch HCl ersetzt, wodurch die Empfindlichkeit von $^1/_{10}$ mg $N_2O_3$ im Liter nach GRIESS auf $^5/_{1000}$ mg erhöht wird. Vf. fügt zu einer mit HCl angesäuerten Nitritlsg. erst Sulfanilsäure und 10 Minuten nachher einige Tropfen einer farblosen Naphtylaminlsg., wodurch die Fl. schön rot gefärbt wird. Wenn die Nitritlsg. etwas konzentrierter ist und nur wenig Reagens hinzugefügt wird, so nimmt die Fl. statt einer roten eine lebhafte citronengelbe Farbe an; die gelbe oder gelbrote Farbe entsteht schon in Lsgg., welche im Liter 5—6 mg $N_2O_3$ enthalten. Giebt man dagegen in eine ebenfalls konzentriertere Lsg. überschüssige salzsaure Sulfanilsäure und Naphtylamin, so entsteht ein brauner Nd., welcher sich in h. W. mit roter Farbe löst. Die Rk. erscheint also mit der charakteristischen roten Farbe nur in verd. Lsgg., und zwar um so rascher, je wärmer die zu untersuchende Fl. ist. Diese vielfach wechselnden Umstände machen die Rk. zu kolorimetrischen Messungen — wie von PERCY SMITH zu diesem Zwecke empfohlen wurde — untauglich. Die Intensität der roten Farbe ist nach dem Vf. dem Nitritgehalte nicht proportional. Vf. findet entgegen den Beobachtungen HOPPE-SEYLER's und übereinstimmend mit WURSTER, daſs die Ggw. von $H_2O_2$ nicht störend auf die GRIESS'sche Rk. einwirkt. Alles Nitrit wird zu Nitrat oxydiert. Zum Nachweise von Nitrat verfügt man bisher über keine sichere Rk.; Diphenylamin erzeugt auch mit anderen oxydierenden Körpern, wie z. B. $Fe_2Cl_6$, in Verb. mit $H_2SO_4$ die intensive Blaufärbung.

Zuerst lieſs Vf. reines destilliertes W. über freier Flamme oder auf dem Wasserbade in offenen Gefäſsen verdampfen und erhielt im Rückstand immer mehr oder weniger, jedoch stets wechselnde Mengen von Nitrit, da das letztere als Verunreinigung der Luft während des Verdunstens in das W. gelangte. Darauf wiederholte Vf. diese Versuche mit gereinigter Luft im Kolben. (Der Apparat besteht aus einer Saug- und Druckvorrichtung zum Durchtreiben der Luft, einer Anzahl Waschvorrichtungen für letztere, zwei Kochkolben, zwei Kühlern und zwei Vorlagen; sämtliche Verbb. sind durch Glasschliff hergestellt.) In dem unverd. Verdampfungsrückstand fand Vf. Nitrit nur in verschwindenden Mengen oder überhaupt gar nicht: in reiner Luft verdampfendem W. bildet sich mithin kein Nitrit; auch wenn Platin, welches die Eigenschaft, Gase zu kondensieren, besitzt, zugegen ist, bildet sich kein Nitrit. Eine Nitritbildung tritt auch bei ganz langsamem Verdampfen von W. in reiner Luft nicht ein, desgleichen nicht in Ggw. von K-, Na-, Mg- und Ca-Salzen, welchen man früher eine prädisponierende Wirkung auf die Entstehung der Nitrite und Nitrate zugeschrieben hatte. Vf. stellte seine Versuche mit reinen Dicarbonaten der Metalle an, bezw. mit Gemischen verschiedener Dicarbonate. Die GRIESS'sche Rk. führt Vf. bei Dicarbonaten oder Wässern mit viel Dicarbonaten in einer Eprouvette aus, welche durch ihren eingeschliffenen hohlen Glasstöpsel mit der auf den letzteren angelöteten kleinen Wasserflasche so kommuniziert, daſs die frei werdende $CO_2$ durch diese hinaus, äuſsere Luft aber in das Innere der Eprouvette nicht eindringen kann. Dieser Apparat ist vorteilhaft auch als Gasentwickler bei gasometrischen Arbeiten zu benutzen. Auch in Ggw. von Alkalisulfaten und -chloriden endlich konnte eine Nitrit- oder Nitratbildung nicht wahrgenommen werden. Beim Verdampfen Ammoniak enthaltender Wässer gelangte Vf. zu sehr wechselnden Resultaten. Bei der Analyse natürlicher Wässer kann in das einzudampfende W. aus der Luft Nitrit gelangen, weshalb man das W. bei der Analyse am sichersten im Vakuum eindampft. Bei gehöriger Vorsicht kann das Verdampfen auch bei raschem Sieden in der Retorte oder in einem $CO_2$-Strome geschehen. Zum Schlusse bemerkt Vf. noch, daſs nur dann das zu prüfende W. einzuengen sei, wenn die mit dem ursprünglichen Wasser erhaltenen Resultate zweifelhaft sind, da die Empfindlichkeit der GRIESS'schen Rk. eine auſserordentlich groſse ist. (Mat.-naturw. Ber. aus Ungarn. 7. 304—24. Sep. vom Vf.) HEFELMANN.

**C. Lefèvre**, *Einwirkung von Kalium- und Natriumarseniaten auf die Oxyde der Magnesiumreihe.* Wasserfreies MgO oder sein Carbonat geben, bei niederer Temperatur in geschmolzenem K-Metaarseniat aufgelöst, ein Pyroarseniat von der Zus. $4MgO.2KO.3AsO_5$, bei Anwendung höherer Temperatur und beim Auflösen des MgO bis zur Sättigung erhält man ein Orthoarseniat, $2MgO.KO.AsO_5$. Entsprechende Prodd. wurden unter denselben Bedingungen auch bei Anwendung von Na-Metaarseniat erhalten. In gleicher Weise hat Vf. auch noch das Verhalten anderer Oxyde der MgO-Reihe gegen Arseniate untersucht. Mit K-Arseniat geben dieselben als letztes Prod. ein Doppelsalz von der Zus. $2MO.KO.AsO_5$. Mit Na-Arseniat geben die einen ein Doppelsalz $2MO.NaO.AsO_5$, die anderen geben ein an Oxyd ärmeres Salz $MO.2NaO.AsO_5$. Zu der ersten Reihe gehört das Mg, Zn und Ni, zu der zweiten das Co, Mn und Cd. (Cr. **110**. 405—8. [24/2.*].) SACHSSE.

**H. W. Bakhuis Roozeboom**, *Über die Verbindungen der Alkalimetalle mit Ammoniak.* Von JOANNIS ist kürzlich (**89**. I. 155) nach Entdeckung der Verb. von $NH_3$ mit K oder Na folgendes System realisiert worden: $NH_3Na$ (feste Verb.) in Berührung mit einer Lsg. dieser Verb. in fl. $NH_3$ und darüber gasförmiges $NH_3$. Es koexistieren hier drei Phasen, gebildet aus zwei Körpern (Na u. $NH_3$), die nach GIBBS sowie nach des Vf. Untersuchungen (**88**. 269. **89**. I. 500) ein vollständiges Gleichgewicht darstellen und somit eine konstante Dampftension besitzen müssen (bei konstanter Temperatur). Dies ist thatsächlich von JOANNIS beobachtet worden; JOANNIS teilt aber ferner mit, daſs auch, nachdem die flüssige Phase verschwunden war, die Verb. $NaNH_3$ mit der gleichen Dampftension sich dissociierte. Vf. macht nun darauf aufmerksam, daſs ein solches Verhalten nicht, wie JOANNIS vermutet hatte, allgemein zutreffe, sondern nur bei einem bestimmten Temperaturpunkte, dem Übergangspunkte, bei dem die vier aus den beiden Körpern herstellbaren Phasen nebeneinander existieren und zu den obigen noch festes Na als neue Phase hinzutritt, möglich sein könne. Wahrscheinlich hat JOANNIS gerade in der Nähe dieses Temperaturpunktes gearbeitet. Ähnliche Bemerkungen gelten für die Spannungen der gesättigten Lsg. eines Hydrates, sowie des letzteren Körpers selber. (Cr. **110**. 134 bis 137. [20/1.*].) NERNST.

**C. F. Croſs und E. J. Bevan**, *Die Wirkung von Hypochloriten auf Ammoniumsalze, Ammoniumhypochlorit.* Beim Versetzen von Chlorkalklösung mit der äquivalenten Menge eines Ammoniumsalzes trat bei einer nicht über 10° liegenden Temperatur kein Verlust an disponiblem Chlor ein; es wurde ein stechender Geruch wahrgenommen, und da die entstandene Verb. sonach flüchtig ist, gelang es, sie durch einen Luftstrom aus der Lsg. in eine Jodkaliumlösung überzutreiben, die mit einer gemessenen Menge freier Säure versetzt war. Das freigemachte Jod und die nicht an $NH_3$ gebundene Säure wurden titriert, und es ergab sich, daſs auf $2NH_3$ ein Atom disponiblen Chlors kommen, was auf die Existenz einer Verb. $NH_4OCl$ schlieſsen läſst. Zu demselben Ergebnis gelangten Vff., als sie den Luftstrom, der durch die Hypochloritlösung gegangen war, in W. wuschen und dann durch eine Lsg. von Natriumsulfit streichen lieſsen. Ein Teil des Sulfits wurde in Sulfat verwandelt; die Lsg. wurde aber nicht sauer, was hätte eintreten müssen, wenn nicht auſser unterchloriger Säure $NH_3$ in dem flüchtigen Körper enthalten wäre. Die Lsg. des Ammoniumhypochlorits zers. sich bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell. Farbstoffe, wie die der Pflanzenfaser, werden nicht zerstört; auch Ferrocyankalium und Indigoschwefelsäure werden nicht oxydiert. Wohl aber werden Sulfite und Arsenite in Sulfate und Arseniate verwandelt, und die Wirkung auf Anilinsalze ist die gleiche wie die der anderen Hypochlorite. Die Verb. bildet sich auch durch Elektrolyse von Salmiaklösungen.

In der Diskussion spricht ARMSTRONG die Vermutung aus, daſs Vff. vielleicht den Körper $NH_3Cl$ oder einen ähnlichen in Händen hatten, die nach GATTERMANN's

Untersuchungen nicht so unbeständig sind, als man gewöhnlich annimmt. (LCbS. [20/2.*]; ChN. **61**. 117—18. 7/3.) BODLÄNDER.

**Adolphe Minet**, *Elektrolyse von geschmolzenem Aluminiumoxyd und Fluorid.* Vf. giebt eine Tabelle über die Dauer der Elektrolyse, die Stromintensität und die Ausbeute an Metall. Letztere ist eine Funktion der Zeit und der angewandten Elektrizitätsmenge. (Cr. **110**. 342—43. [17/2.*].) SACHSSE.

**P. Hautefeuille** und **A. Perrey**, *Über Natriumberyllsilikate.* Nach derselben Methode wie früher (**88**. 1569) gewisse Kaliumberyllsilikate haben nun Vf. Natriumberyllsilikate dargestellt, deren Formeln und Krystallformen angegeben werden. (Cr. **110**. 344—46. [17/2.*].) SACHSSE.

**Prud'homme**, *Oxyde und Salze des Chroms. Chromoxydhydrate.* Das aus kalter violetter oder grüner Cr-Lsg. gefällte Hydrat erwies sich nach den Unterss. als identisch mit dem bei 100° gefällten Hydrat zus. nach der Formel $Cr_2O_3.5H_2O$. Nach FRÉMY sollte der bei 100° in Ggw. viel überschüssigen Alkalis gefällte Nd. $Cr_2O_6$ repräsentieren. Beim Erhitzen auf Weifsglut geht das Hydrat $Cr_2O_3.5H_2O$ in grauschwarzes $Cr_2O_3$ über. Beim Kochen eines Gemisches von Chromalaun mit viel überschüssiger Natronlauge entsteht nicht dunkelgrünes Hydrat, sondern ein staubiges, hellgrünes Hydrat $Cr_2O_3.5H_2O$, das sofort ausfällt, ohne vorher in Lsg. zu gehen. Das Hydrat, $Cr_2O_3.5H_2O$, entsteht unter allen Umständen, gleichgiltig ob man kalt oder heifs oder mit NaOH, $Na_2CO_3$ oder $NH_3$ fällt. Die normale Farbe der Chromoxydhydrate ist grün. Violette oder graublaue Hydrate, welche man unter Umständen erhält, können sich unter Wasserverlust in grünes Hydrat umwandeln. Die Umwandlung der violetten Salze in die grünen erfolgt bei einer Minimaltemperatur von 65°, besser noch bei 100°.

*Chromochloride.* $CrCl_2$ existiert, wie früheren Beobachtern entgangen zu sein scheint, in einer blauen und einer grünen Modifikation. Das blaue Chlorür entsteht durch Behandlung einer grünen oder violetten $Cr_2Cl_6$-Lsg. mittels nascierenden H (aus Zn-Granalien und HCl) unter Luftabschluſs in der Kälte. Das blaue Chlorür reduziert $SnCl_2$ zu Sn, und Farbstoffe wie Alizarin, Alizarinblau etc. Beim Erwärmen unter Luftabschluſs geht es in grünes Chlorür über, um sich beim Erkalten wieder in blaues zurück zu verwandeln. Umgekehrt geht das bei 100° unter Luftabschluſs dargestellte grüne Chlorür nach einigen Tagen in die blaue Modifikation über. Das Chromsulfat, überhaupt alle Chromsalze existieren in zwei Modifikationen.

*Chromchlorat.* Man erhält es durch Wechselzersetzung von Chromalaun und Bariumchlorat. In der Kälte entsteht das violette, gegen 65° das grüne Salz. Beim Erwärmen der Lsg. auf 100° entwickelt sich Cl und die Fl. wird rotgelb infolge der Bildung von $CrO_3$ und Chloroxyden. Letztere Mischung ist ein vorzügliches Oxydationsmittel.

*Auflösung von Metalloxyden in alkalischen Chromoxydlösungen.* Schon 1872 hatte Vf. bemerkt, daſs alk. $Cr_2O_3$-Lsgg. andere Metalloxyde zu lösen vermögen. $Fe_2O_3$ löst sich sehr leicht, und die braune Lsg. hält sich wochenlang, ohne $Fe_2O_3$ oder $Cr_2O_3$ abzusetzen. CuO löst sich mit schön blauer Farbe in alk. $Cr_2O_3$-Lsg. Nahe bis zum Sieden erhitzt, fällt rotes $Cu_2O$ nieder, während sich gelbes Natriumchromat bildet. Die Oxydation zu $CrO_3$ erfolgt mittels CuO ebenso leicht wie mittels $PbO_2$. Bei Überschuſs von CuO ist die vom Nd. abfiltrierte Fl. statt gelb schön grüngelb gefärbt (Gemenge von $Na_2CrO_4$ und $CuCrO_4$). Die kalte Lsg. von $Cr_2O_3$ und CuO setzt, bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, nach einigen Monaten nach und nach $Cr_2O_3$ und ein gelblich grünes Cu-Chromat ab. Die überstehende blaue Lsg. enthält dann kein Cr mehr, sondern nur CuO und $Ca_2O$, welche beim Kochen ausfallen. Mit der Zeit scheidet sich alles CuO schon in der Kälte aus, und die Fl. wird grünblau.

*Chromsulfite.* $Cr_2O_3.5H_2O$ löst sich in wss. $SO_2$-Lsg. und in Alkalidisulfiten

ab; je nach der Darst. des Hydrats ist die Löslichkeit jedoch verschieden. Zum Beizen für Baumwolle empfiehlt Vf. folgendes Gemisch von neutralem Chromat und gesättigtem Disulfit mit geringem Überschufs an $NH_3$ (wodurch die Lsg. lange Zeit keinen Nd. absetzt): 45 g Kaliumdichromat; 20 g $Na_2CO_3$, 100 ccm Ammoniumdisulfit 36°, 100 ccm $NH_3$, 1 l Wasser.

*Krystallisiertes Chromoxyd* und *Chromylchlorid*. Vf. erwähnt nichts Neues über diese Verbb. (Mulh. **59**. 599—609. Dez. [30/10.] 89. Soc. Ind. de Mulh.) HEFELMANN.

**F. Osmond**, *Über die Rolle der Fremdkörper im Eisen und Stahl*. Vf. sucht Beziehungen zwischen dem Atomvolum dieser Körper u. den allotropischen Umwandlungen des Eisens (**90**. I. 576) auf. Die eine Klasse, wie Kohlenstoff, Bor, Nickel, Mangan, Kupfer, deren Atomvolum kleiner als das des Eisens ist, verzögern während der Abkühlung die Umwandlung der Eisenmodifikation $\beta$ in $\alpha$. Die anderen Stoffe, wie Chrom, Wolfram, Silicium, Arsenik, Phosphor und Schwefel, deren Atomvolum gröfser ist, wirken umgekehrt. (Cr. **110**. 346—48. [17/2.*].) SACHSSE.

**Edward Matthey**, *Das Verhalten von Gold-Platinlegierungen beim Schmelzen*. Es wurden aus Gold u. Platin Legierungen bereitet u. Kugeln daraus gegossen. Bei Untersuchung von Proben, die verschiedenen Stellen der Kugeln entnommen waren, zeigte sich, dafs der Platingehalt im Inneren der Kugel ein gröfserer war als aufsen. So kamen in einem Falle an der Peripherie auf 732,2 Gold 116 Platin, im Zentrum auf 691,4 Gold 166 Platin u. dazwischen auf 721,6 Gold 129,8 Platin. Es genügt daher nicht, bei Untersuchung von platinhaltigem Gold Proben von der Oberfläche zu entnehmen. Das Verhalten war das Gleiche sowohl bei Legierungen aus reinem Gold u. Platin als bei Kupfer, Silber oder beide Metalle enthaltenden Legierungen. (Royal Soc. [13/2.*]; ChN. **61**. 111—13.) BODLÄNDER.

**G. H. Bailey** u. **W. P. Hopkins**, *Verhalten der beständigeren Oxyde bei hohen Temperaturen*. Bei Erhitzung von Kupferoxyd auf Rotglut entsteht Kupferoxydul; bei höherer Temperatur wird noch mehr Sauerstoff abgegeben, u. es bildet sich der Körper $Cu_4O$, der in Mineralsäuren u. selbst in kochendem Königsw. unl. ist u. nur durch Schmelzen mit Kali in eine l. Form übergeführt werden kann. Die Oxyde von Zinn u. Blei scheinen sich bei hohen Temperaturen ähnlich zu verhalten wie CuO. (LChS. [20/2.*]; ChN. **61**. 116—17. 7/3.) BODLÄNDER.

**A. Hilger** und **Heinrich Haas**, *Über die Trennung und quantitative Bestimmung von Zinn und Titan mit spezieller Berücksichtigung der Silicatanalyse*. Die Methode gründet sich auf die Thatsache, dafs in einem Gemenge von Zinn- und Titansäure bei schwacher Rotglut erstere durch Wasserstoff reduziert wird, und dem Gemenge nach dem Erkalten im H-Strome durch 10%ige HCl ausgezogen werden kann. Im Filtrate wird Sn durch $H_2S$ gefällt, dieses mit H reduziert und durch $HNO_3$ in $SnO_2$ verwandelt. Die Titansäure wird mit 10 Tln. $K_2CO_3$ im Pt-Tiegel geschmolzen, mit ca. 200 ccm W. erweicht, bis zur Lsg. des sauren Kaliumtitanats tropfenweise mit konz. $H_2SO_4$ versetzt, mit festem $Na_2CO_3$ neutralisiert, mit 2 g konz. $H_2SO_4$ versetzt und nach dem Verd. auf 400 ccm 6 Stunden gekocht. Dann ist alle Titansäure ausgeschieden, sie wird als $TiO_2$ gewogen. Die Beleganalysen sind befriedigend.

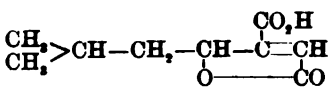
Bei der Mineralanalyse — 5—10 g zu verarbeiten — wird zunächst mit Schwefelsäure und Flufssäure aufgeschlossen und wie oben durch Neutralisieren, Ansäuren, mit 2 g konz. $H_2SO_4$ Vers. auf 400 ccm u. sechsstündiges Kochen Sn und Ti abgeschieden. Der Nd. kann etwas Fe enthalten, dann ist Wiederholung der Reduktion notwendig. (B. **23**. 458—61. 10/3. [20/2.] Erlangen. Pharm. Inst. u. Lab. f. angew. Chemie.) WAGNER.

## Organische Chemie.

**F. Stanley Kipping**, *Die Wirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Stearinsäure.* Stearinsäure wurde auf 200° erhitzt u. mit $P_2O_5$ versetzt; es entwickelte sich Gas, u. eine teerige M. wurde erhalten. Dieselbe wurde mit mäfsig konz. Kalilauge ausgekocht, wobei sich ein auf der Oberfläche schwimmendes, schwarzes Öl ausschied, dafs beim Erkalten Wachskonsistenz annimmt. Dieses Wachs wurde gewaschen u. wiederholt mit h. A. ausgezogen. Aus der alkoh. Lsg. scheidet sich beim Erkalten eine gelbliche, flockige Substanz aus, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus A. u. Ä. in farblosen, wachsartigen mikr. Täfelchen erhalten wird; wl. in k. A. u. Ä., ll. in h. A. u. Ä. u. in Bzl., unl. in h. Kalilauge oder $NH_3$. Bei 73° beginnt die Substanz weich zu werden u. schmilzt bei 75—76°. Die Zus. stimmt am besten für die Formel des Stearons, $C_{35}H_{70}O$. Dessen F. wird allerdings von HEINTZ zu 87,8° angegeben; doch kann eine kleine Verunreinigung die Verschiedenheit bewirkt haben. Dafs Stearon vorliegt, dafür spricht die Bildung eines Hydroxims $(C_{17}H_{35})_2C:NOH$ beim Kochen der alkoh. Lsg. des Stearons mit Hydroxylamin u. Kali. Das Oxim enthält 2,67% N, anstatt, wie berechnet, 3,07%, ist ein amorpher, farbloser, bei 58—59° schm. Körper, ll. in Bzl. u. h. A., und in Säuren u. Alkalien. — Die Bildung des Stearons erfolgt wahrscheinlich nach der Gleichung: $2C_{17}H_{35}.COOH = (C_{17}H_{35})_2CO + CO_2 + H_2O$. (LChS. [20/2.*]; ChN. **61**. 118—19. 7/3.) BODLÄNDER.

**Paul Röders**, *Weitere Beiträge zur Kenntnis der Phenylitakonsäure* (siehe R. FITTIG. 2. Abh. **90**. I. 635). Die Phenylitakonsäure mufste, falls die angenommene Formel richtig war, durch Addition von Wasserstoff in *Benzylbernsteinsäure*, $C_6H_5-CH_2-\underset{CO_2H}{CH}-CH_2-CO_2H$, übergehen, was in der That geschieht, indem letztere Säure beim Behandeln der Phenylitakonsäure mit Natriumamalgam in schwach alkalischer Lsg. erhalten wurde. Die Benzylbernsteinsäure (F. 161°, viereckige Blättchen aus W., wl. in Chlf., Bzl., l. in Ä.) liefert u. a. ein wl. Calciumsalz, $C_{11}H_{10}O_4Ca$ u. geht beim Erhitzen in ihr *Anhydrid*, $C_{11}H_8O_3$ (F. 102°, flache Nadeln) über. Dieselbe wurde zum weiteren Vergleiche vom Vf. auch synthetisch aus Monobenzylmalonsäureester (K. 169° bei 12 mm, wasserhell) u. Monochloressigester durch Kochen der wss. Lsg. der zunächst entstehenden *Benzyläthantricarbonsäure*, $C_{13}H_{12}O_6$ (kleine Prismen aus W. von 70°) gewonnen, u. stimmt das Verhalten der synthetisch erhaltenen Säure mit dem der ersteren vollkommen überein. (A. **256**. 87—97. 24/1. [15/9. 89.] Strafsburg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

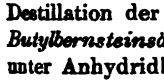
**Jakob Kräncker**, *Isobutylparakonsäureäthylester* (s. R. FITTIG. 2. Abh. **90**. I. 635). Beim Erwärmen (3 Std.) von *Isobutylparakonsäureäthylester*, $C_{11}H_{18}O_4$ (F. 16—17°, K. 293°, farblos, strahlig, krystallin.) mit Natriumäthylat in absol. alkoh. Lsg. erhält man neben etwas Bernsteinsäure u. etwas zurückgebildeter Isobutylparakonsäure die *Isobutylitakonsäure*, $(CH_3)_2CH-CH_2-CH=C(CO_2H)(CH_2.CO_2H)$ (F. 160 bis 165°, resp. 170°, undeutliche Krystalle, wl. in kaltem W., ll. in A. u. Ä.), welch' beide letztere mittels der Calciumsalze getrennt werden können, indem das isobutylitakonsaure Calcium, $C_9H_{12}O_4Ca$ (weifses Pulver) in heifsem W. weniger l. ist, als in kaltem. Der *Isobutylitakonsäureäthylester*, $C_9H_{12}O_4(C_2H_5)_2$ (K. 268°), ist eine farblose, geruchlose Fl. Eine glatte Umwandlung der Isobutylitakonsäure in die Parakonsäure war nicht zu erzielen; stellt man dagegen zunächst durch Behandeln der Isobutylitakonsäure mit Brom die *Isobutakonsäure*,



(F. 165—170°, farblose Nadeln) her, so gelingt die Umwandlung durch Behandeln der letzteren mit Natriumamalgam. Ein bei der Einw. von Brom auf Isobutylitakonsäure entstehender brom-

haltiger KW-stoff. ist ein neutraler, ölartiger Körper, dessen Zus. noch nicht ermittelt werden konnte. (A. **256**. 97—105. 24/1. [15/9. 89.] Straſsburg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

**Albrecht Schmidt**, *Propylparakonsäureäthylester* (s. R. FITTIG. 2. Abh. **90**. I. 635). *Propylparakonsäureäthylester*, $C_{10}H_{16}O_4$ (K. 211—216° bei 96 mm, farbl. Fl.), liefert mit Natriumäthylat die *Propylitakonsäure*, $CH_3—CH_2—CH_2—CH{=}C(CO_2H)(CH_2—CO_2H)$, (F. 159°, Prismen aus W., ll. in w. Ä.), welche identisch mit der bei der trockenen Destillation der Propylparakonsäure erhaltenen Säure ist, mittels Natriumamalgam zu *Butylbernsteinsäure*, $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH(CO_2H)(CH_2.CO_2H)$, (F. 81°, K. 230° unter Anhydridbildung, undeutliche Krystalle) reduziert wird u. bei der Einw. von Brom sehr wahrscheinlich die der Akonsäure u. Terebilensäure entsprechende ungesättigte *Propakonsäure:*



(F. 124—124,5°, Nädelchen aus W., ll. in Chlf. u. W.) liefert. Zu bemerken ist, daſs bei Bildung der Butylbernsteinsäure als Nebenprod. ein flüchtiger Körper und bei Entstehung der Propakonsäure ein flüchtiges, scharfriechendes, zu Thränen reizendes Öl auftraten. (A. **256**. 105—9. 24/1. [15/9. 89.] Straſsburg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

**Rud. Fittig** u. **Siegmund Levy**, *Terpenylsäureäthylester* (s. R. FITTIG. 2. Abh. **90**. I. 635). Bei der nach der Methode von FITTIG u. KRAFFT (A. **208**. 72) mit geringer Abänderung verlaufenden Oxydation des Terpentinöles entsteht ein Gemisch von Terebinsäure und Terpenylsäure, welch' letztere infolge ihrer Eigenschaft schon bei 80—90° in ihrem Krystallw. zu schm. von ersterer getrennt werden kann. Der *Terpenylsäureäthylester*, $C_8H_{11}O_4C_2H_5$ (F. 37,5°, K. 305°, meſsbare monosymmetrische Prismen) reagiert mit Natriumäthylat u. metall. Natrium anders als die vorher beschriebenen Laktonsäureester. Bei Einw. von Natriumäthylat entstand ein weiſser Nd. von reiner Terpenylsäure; bei metall. Natrium erfolgt die Einw. erst im *siedenden* Wasserbade, wobei als erstes faſsbares Prod. zwei isomere *Diterpylsäuren* auftreten:

$$2C_8H_{12}O_4 = C_{16}H_{22}O_7 + H_2O.$$
Terpenylsäure Diterpylsäure

Von letzteren wurde die *α-Diterpylsäure*, $C_{16}H_{22}O_7$ (F. 216° unter Zers., farblose Nadeln) isoliert, welche beim Kochen mit verdünnter Salzsäure sich in *α-Diterpodilakton*, $C_{15}H_{22}O_6$ (F. 153—154°, farblose Nadeln aus W., l. in A.) u. Kohlensäure spaltet u. ist sonach die Monocarbonsäure des Laktons. Die *β*-Diterpylsäure rein darzustellen, gelang nicht; ihre Anwesenheit ergab sich aber aus der Bildung des *β-Diterpodilaktons*, $C_{15}H_{22}O_5$, (F. 134—135°, farblose Nadeln). Beide Dilaktone erhält man bei Zers. des in W. l. Einwirkungsprod. von Natrium auf den Terpenylsäureester mit verd. Salzsäure in der Siedehitze, so daſs deren Bildung in zwei Phasen vor sich geht:

$$2C_8H_{11}O_4C_2H_5 + 2Na = C_{16}H_{22}O_6 + 2C_2H_5ONa;$$
$$C_{16}H_{22}O_6 + H_2O = C_{15}H_{22}O_5 + CO_2.$$

In welcher Phase des Prozesses die Äthylgruppen abgespalten werden, muſs dahingestellt bleiben. — Derivate der Diterpodilaktone: 1. *α-Diterpoxylsaures Barium*, $C_{15}H_{24}O_7Ba + 6H_2O$ (meſsbare monosymmetrische Prismen, wl. in k. W.), aus dem *α*-Dilakton durch Kochen mit Barytwasser. 2. *α-Diterpolaktonsäure*, $C_{15}H_{24}O_6$ (F. 158—160°, schneeweiſse Masse) aus dem vorigen Bariumsalze durch Behandeln mit Salzsäure u. sofortiger Extraktion mit Ä.; wird beim Erhitzen über den F. in W. u. *α*-Diterpolakton zersetzt. 3. *β-Diterpoxylsaures Barium*, $C_{15}H_{24}O_7Ba + 3^1/_2H_2O$ (weiſse, amorphe Masse, resp. Nädelchen, ll. in W.). 4. *β-Diterpolaktonsäure*, $C_{15}H_{24}O_6$ (F. 186—187°, meſsbare, rhombische Prismen); sie ist zum Unterschiede von der *α*-Säure wl. in W. u. läſst sich aus W. umkrystallisieren. (A. **256**. 109—26. 24/1. [15/9. 89.] Straſsburg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

**Hermann Rasch**, *Valerolakton* (s. R. FITTIG. 2. Abh. **90**. I. 635). Das sowohl aus Lävulinsäure, als auch aus der Allylessigsäure (durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure) bereitete Valerolakton, $C_5H_8O_2$, liefert mit metall. Natrium keinen reinen Körper, dagegen beim Erwärmen mit Natriumäthylat das *Divalolakton*, $C_{10}H_{14}O_3$ (F. 32°, wachsartige Masse, ll. in W., A., Bzl. etc.). Letzteres liefert: 1. *Divalonsäure (Dimethyloxetoncarbonsäure)*, $C_7H_9O_3(CH_3)_2CO_2H$ (F. 130° unter Spaltung in $CO_2$ u. Dimethyloxeton, weiſse, sechsseitige Täfelchen, ll. in A., wl. in kaltem W., Ä., Chlf.; einbasische Säure; 2. *Dimethyloxeton*, $C_7H_{10}(CH_3)_2O_2$ (K. 169,5°, $D^0$. 0,978, farblose, terpentinartig riechende Fl., mischbar mit A., Ä. etc., l. in W.), dargestellt aus Divalonsäure durch Erwärmen mit W., resp. verd. Mineralsäuren. Das Dimethyloxeton ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, reduziert ammoniakalische Silberlsg., giebt mit Phenylhydrazin ein gelbes Öl, mit Bromwasserstoffsäure in der Kälte durch Austausch des einen Sauerstoffatomes gegen zwei Atome Brom den Körper $C_9H_{16}Br_2O$ (F. 42°, Nadeln, ll. in Ä., Chlf. etc., wird beim Kochen mit W. unter Bildung von Bromwasserstoff in Dimethyloxeton zurückverwandelt). (A. **256**. 126—34. 24/1. [15/9. 89.] Straſsburg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

**Hermann Dubois**, *Caprolakton* (s. R. FITTIG. 2. Abh. **90**. I. 635). Das aus Hydrosorbinsäure durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure, resp. Salzsäure erhaltene Caprolakton, $C_6H_{10}O_2$ (K. 220°) liefert beim Erwärmen mit Natriumäthylat unter Abhaltung von Feuchtigkeit eine gallertförmige Natriumverb., aus welcher mittels Salzsäure u. Ä. das *Dihexolakton*, $C_{12}H_{18}O_3$ (K. über 300°, farbloses Öl, wl. in W., ll. in A. u. Ä.) nach der Gleichung $2C_6H_{10}O_2 = C_{12}H_{18}O_3 + H_2O$ gewonnen wird. Letzteres bleibt beim Kochen mit W. unverändert, wird aber beim Erhitzen mit angesäuertem W. (einige Tropfen Salzsäure) zu Diäthyloxeton (s. u.) zersetzt. Natronlauge löst beim Erwärmen das Dihexolakton auf, aus welcher Lsg. die *Dihexonsäure (Diäthyloxetoncarbonsäure)*, $C_7H_9(C_2H_5)_2O_3.CO_2H$ (F. 106°, Prismen, ll. in A. und Chlf., einbasisch) ausgeschieden wird. Letztere Verb. spaltet sich beim Erhitzen für sich, beim Kochen mit W. oder beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren glatt in Kohlensäure u. *Diäthyloxeton*, $C_7H_{10}(C_2H_5)_2O_2$ (K. 209°, farblose Fl. von angenehmem Geruche, wl. in W., ll. in A., Ä. etc.), welches aber am einfachsten direkt aus der aus Caprolakton und Natriumäthylat erhaltenen Natriumverb. durch Auflösen in W., Ansäuern u. Destillation gewonnen wird. Das Diäthyloxeton reduziert ammoniakalische Silberlsg., löst sich in saurer, schwefligsaurer Natriumlsg. auf, reagiert mit essigsaurer Phenylhydrazinlsg. u. verhält sich gegen Bromwasserstoffsäure wie das Dimethyloxeton, indem der Körper $C_{11}H_{20}Br_2O$ (F. 35°, spieſsige Krystalle aus Chlf.) entsteht; letzterer bildet sich auf gleiche Weise auch aus dem Dihexolakton und der Dihexonsäure. Das Diäthyloxeton wird aus der Dibromverb. beim Kochen mit W. regeneriert u. beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure in Caprolakton u. Propionsäure wahrscheinlich nach folgender Gleichung gespalten:

$$\underset{\text{Diäthyloxeton}}{C_{11}H_{20}O_2} + 4O = \underset{\text{Caprolakton}}{C_6H_{10}O_2} + C_3H_6O_2 + 2CO_2 + 2H_2O.$$

(A. **256**. 134—47. 24/1. [15/9. 89.] Straſsburg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

**Rudolph Fittig**, *Über Laktonsäuren, Laktone und ungesättigte Säuren. III. Einwirkung von Ammoniak auf die Laktone.* Die Laktone gehen beim Behandeln mit konz. wss. Ammoniak in der Kälte oder mit absolutem alkoh. Ammoniak bei längerem Erhitzen auf 100° in das *Amid* der betreffenden *γ-Oxysäure* über, und wird hierbei unter keinen Umständen das Ammoniumsalz der Oxysäure gebildet. Die Rk. verläuft folgendermaſsen:

$$\begin{array}{l}\text{A—CH—CH}_2\text{—CH}_2\\ \quad\text{O}\text{———}\text{CO}\end{array} + NH_3 = \begin{array}{l}\text{A—CH—CH}_2\text{—CH}_2\\ \quad\text{OH}\qquad\quad\text{CO—NH}_2\end{array}.$$

Daſs keine Amidosäuren hierbei resultieren, geht daraus hervor, daſs es nicht gelang, Salze mit Metallen darzustellen, und besitzt auch die von TAFEL (**87**. 459)

beschriebene γ-Amidovaleriansäure ganz andere Eigenschaften. Die Amide der γ-Oxysäuren sind unbeständig und werden sowohl bei höherer Temperatur, als auch durch verd. Säuren und Alkalien in wss. Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur in ihre Komponenten gespalten. Mit der Thatsache, daſs mittels Ammoniak keine Ammoniumsalze der Oxysäuren erhalten werden können, steht im Einklang, daſs nach dem Lösen der Laktonsäure in überschüssigem Ammoniak und Eindampfen bis zur neutralen Rk. mit Silbersalz stets nur das Salz der Laktonsäure und nie das Salz der entsprechenden Oxysäure entsteht. Die Rk. mit Ammoniak wurde beim Valerolakton, Caprolakton und Phenylbutyrolakton studiert. (A. **256**. 147—49. 24/1. [15/9. 89.] Straſsburg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

**Hermann Rasch**, *γ-Oxyvalerianamid* (siehe R. FITTIG. 3. Abh. **90**. I. 672). Wird eine absolut alkoh. Lsg. von Valerolakton bei 0° mit trockenem Ammoniakgas gesättigt, und dann im geschlossenen Rohr einige Stunden auf 100° erwärmt oder wird Valerolakton einfach in wss. Ammoniak gel., so erhält man nach der Gleichung $C_5H_8O_2 + NH_3 = C_5H_{11}NO_2$ als Additionsprodukt das *γ-Oxyvalerianamid*, $CH_3$—$CH(OH)(CH_2$—$CH_2$—$CONH_2)$ (F. 56°, dünne Krystallblättchen, sehr hygroskopisch, ll. in W. u. A., wl. in Chlf. und Ä.). Dasselbe spaltet bei ca. 160° Ammoniak ab, bei 180° ist die Zers. in die Komponenten vollendet. Die Zersetzung erfolgt ferner: a. beim Eindampfen der wss. Lsg. teilweise, b. mit Natronlauge in Ammoniak und oxyvaleriansaures Natrium, c. mit konz. Salzsäure sofort, d. mit verd. Salzsäure nach längerem Stehen. — Das zum Vergleiche aus γ-oxyvaleriansaurem Barium und neutralem, schwefelsaurem Ammonium dargestellte *γ-oxyvaleriansaure Ammonium*, $C_5H_{13}O_3N$, ist zum Unterschied nicht so hygroskopisch, krystallisiert in sternförmigen Aggregaten, ist schwer löslich in W., und wird schon bei 115° ohne vorheriges Schmelzen in Ammoniak, W. und Valerolakton zers. (A. **256**. 149—52. 24/1. [15/9. 89.] Straſsburg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

**Robert Demuth** und **Victor Meyer**, *Über die von E. Guinochet beschriebene „isomere Carballylsäure“* (vgl. **90**. I. 581). Die von GUINOCHET beschriebenen Säuren (**90**. I. 311), sind nicht *Tribromcarballylsäure* und *isomere Carballylsäure*, sondern Dibrombernsteinsäure und Bernsteinsäure. (B. **29**. 529—31. 10/3. [26/2.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

**Neumann-Wender**, *Drehungsvermögen der Weinsäure*. Vf. referiert über die in den letzten Jahren von verschiedenen Forschern über diesen Gegenstand ausgeführten Unterss. u. kommt dabei auch auf seine eigenen Verss. zurück, über welche nach den Mitteilungen von PRIBRAM bereits früher (**88**. 1229) berichtet worden ist. (PP. **28**. 133—36. 16/2. 157—61. 23/2.) SACHSSE.

**H. Kiliani** und **G. Düll**, *Über die Darstellung von Lävulosecarbonsäure*. K. gab (B. **19**. 1914) ein Verfahren an, welches auf der Darst. des reinen Cyanhydrins und dessen Verseifung durch HCl beruht und jetzt etwas modifiziert wird.

10—20 g Lävulosesirup, welcher genau nach HÖNIG (**87**. 1347), aber so, daſs er noch 25—30% W. enthält, bereitet ist, werden mit der äquivalenten Menge etwa 50%iger Blausäure und einem Tropfen verd. $NH_3$ (eventuell etwas krystallisiertem Cyanhydrin) versetzt und in luftdicht verschlossener Flasche in kaltes W. gestellt. Nach völligem Erstarren wird mit 92%igem A. übergossen, darin zerteilt, filtriert, mit A. gewaschen und über $H_2SO_4$ getrocknet. Zur Verseifung werden 10 g Cyanhydrin mit 20 g kalt gesättigter Salzsäure übergossen, und 2 Stunden nach beendeter Salmiakabscheidung mit dem gleichem Vol. W. verd. und zum dünnen Sirup verdampft. Dies wird zwei- bis dreimal wiederholt, dann mit $Ba(OH)_2$ zers., dessen Überschuſs durch $CO_2$ entfernt, mit Tierkohle entfärbt, Ba durch $H_2SO_4$ und die HCl durch $Ag_2O$ entfernt. Das Lakton erstarrt bei fleiſsigem Umrühren nach einigen Stunden und kann durch Verreiben mit starkem A. gereinigt werden, allerdings geht viel Lakton in den A. (B. **23**. 449—51. 10/3. [17/2.] München.) WAGNER.

**Henry B. Hill** u. **Louis L. Jackson**, *Über Chlorbrenzschleimsäuren.* Brenzschleimsäureäthyläther wurde bei 0° mit Chlor behandelt, bis keine Gewichtszunahme mehr eintrat, und dann unter vermindertem Drucke fraktioniert destilliert. Unter 15 mm Druck ging bei 152—153° das fast ganz reine Tetrachlorid über; die bei 104—110° destillierende Fraktion war Chlorbrenzschleimsäureäthyläther, und dessen Tetrachlorid war wahrscheinlich in der bei 153—157° sdd. Fraktion enthalten. Wenn auch das Hauptprod. der Einw. von Chlor auf den Äther das Additionsprod. war, so fand doch schon in der Kälte auch eine Substitution statt, und dieselbe trat ausschliefslich ein, als Chlor auf den Äther bei 145° einwirkte. Durch Verseifung des Rkprod. wurde *δ-Chlorbrenzschleimsäure*, $C_5H_3ClO_3$, F. 176—177° erhalten, deren Bariumsalz 1, deren Calciumsalz 3 Mol. W. hat, und deren Kalium- und Silbersalz wasserfrei sind. Der Äthyläther, $C_5H_2ClO_3.C_2H_5$, ist ein farbloses, bei 1—2° erstarrendes Öl von K. 76,8° 216—218°. Das Chlorpyromucamid, $C_5H_2ClO_2.NH_2$, hat F. 154—155°. Bei Einw. von Brom auf die Chlorbrenzschleimsäure entstand nach der Gleichung:

$$C_5H_3ClO_3 + 2BrO_3 + 3H_2O = C_4H_4O_4 + CO_2 + 2HBr + HCl$$

Fumarsäure. Dieselbe bildete sich auch durch Erwärmung von Chlorbrenzschleimsäure mit $HNO_3$, D. 1;42.

Durch Reduktion von *βδ-* und *βγ*-Dichlorbrenzschleimsäure mit Zinkstaub in ammoniakalischer Lsg. wurde *β-Chlorbrenzschleimsäure*, $C_5H_3ClO_3$, F. 145—146° bereitet. Deren Bariumsalz mit 1 Mol. W. ist schwerer und deren Calciumsalz mit 3 Mol. W. ist leichter l. in W. als die Salze der *δ*-Säure, der Äthyläther hat F. 29—30° und $K_{764}$ 217° (korr.). Durch $HNO_3$ findet nach der Gleichung: $C_5H_3ClO_3 + 3O = C_4H_3ClO_4 + CO_2$ Oxydation zu der bei 188° schm. Chlorfumarsäure statt. Mit Brom setzt sich die *β*-Säure in Mucobromchlorsäure, F. 121 bis 122°, nach der Gleichung um:

$$C_5H_3ClO_3 + 3Br_2 + 2H_2O = C_4H_2BrClO_3 + CO_2 + 5HBr.$$

*βγ-Dichlorbrenzschleimsäure*, $C_5H_2Cl_2O_3$, wurde durch Zers. des Tetrachlorides von Brenzschleimsäureäthyläther mit alkoh. Kalilauge fast ganz rein erhalten, ohne dafs dabei eine isomere Verb. entstand, während nach Hill u. Sanger durch Zers. des Tetrabromids zwei Isomere gebildet werden. Die Säure, F. 168—169°, ist swl. in k. W. (0,27 Tle. in 100 bei 19,5°), ihr Bariumsalz hat 3, ihr Calciumsalz hat 4 Mol. W., das Kalium- u. Silbersalz sind wasserfrei; der Äthyläther hat F. 63—64°, das Amid, $C_5HCl_2O_2.NH_2$, schm. bei 176—177°. Durch Einw. von Brom entsteht Mucochlorsäure, $C_4H_2Cl_2O_3$, F. 124—125°, durch Oxydation mit $HNO_3$ wird ebenfalls Mucochlorsäure u. daneben Dichlormalonsäure gebildet, woraus hervorgeht, dafs die beiden Chloratome in der Dichlorbrenzschleimsäure *β-* u. *γ*-Stellung haben.

*βδ-Dichlorbrenzschleimsäure* wurde bei Destillation des bei 100° entstehenden Rkprod. von Chlor u. Brenzschleimsäure, neben *βγ*-Säure u. einer neuen *χ*-Dichlorbrenzschleimsäure, F. 197—198° erhalten, ferner durch Behandlung von Pyromucylchlorid mit Chlor bei 0° u. Destillation des entstandenen Tetrachlorides bei gewöhnlichem Drucke; auch in diesem Falle entsteht daneben die *χ*-Säure. Die beste Ausbeute an *βδ*-Säure giebt Chlorierung von *δ*-Chlorbrenzschleimsäureäther in der Kälte u. Destillation des Prod. unter gewöhnlichem Drucke. Die *βδ*-Säure, $C_5H_2ClO_3$, hat F. 155—156° u. sublimiert bei höherer Temperatur unverändert; 0,26 Tle. lösen sich in 100 Tln. W. von 19,5°. Das Bariumsalz hat 4, das Calciumsalz 3 Mol. W.; beide sind in k. W. schwerer l. als die Salze der *βγ*-Säure. Der Äthyläther hat $K_{16}$ 116—118° u. F. 2—3°, das Amid, $C_5HCl_2O_2NH_2$, hat F. 153—154°. Durch Einw. von Brom auf die *βδ*-Säure entsteht nach der Gleichung:

$$C_5H_2Cl_2O_3 + 2Br_2 + 3H_2O = C_4H_2ClO_4 + CO_2 + HCl + 4HBr,$$

die bei 189—190° schm. Monochlorfumarsäure, wodurch die *βδ*-Stellung der beiden

Chloratome in der Dichlorsäure bewiesen ist. (AmCh. **12**. 22—51; Harvard-College.) BODLÄNDER.

**H. B. Hill** und **W. S. Hendrixson**, *Zur Konstitution der Methylbrenzschleimsäure.* Das von HILL (**89**. I. 508) aufgefundene Methylfurfurol (vgl. auch MAQUENNE **89**. II. 867. 868 u. TOLLENS **90**. I. 256) hat MAQUENNE (**90**. I. 382) als $\delta$-Methylfurfurol aufgefaſst. Da Brenzschleimsäure durch Br in Fumaraldehyd übergeht, so muſs auch aus der dem $\delta$-Methylfurfurol entsprechenden *Methylbrenzschleimsäure* eine methylierte, Aldehydo- oder Ketosäure entstehen. Dies ist der Fall, die gebildete Säure scheint durchaus identisch mit der *Acetacylsäure* (**87**. 477) WOLFF's, deren Hydrazon von BENDER (**88**. 1330) und DECKER (**88**. 1612) beschrieben. (B. **23**. 452—53. 10/3. [17/2.].) WAGNER.

**A. Michaelis** und **B. Philips**, *Zur Kenntnis des Thiacetessigesters.* Die Verb. (vgl. **89**. II. 911) entsteht auch aus Thionylchlorid u. Acetessigester bei gewöhnlicher Temperatur. Während nach BUCHKA (l. c.) Thiacetessigester mit Phenylhydrazin in alkoh. Lsg. Phenylmethylpyrazolonazobenzol bildet, entsteht in Eisessiglösung eine Verb. $C_{20}H_{22}O_4N_2S$, wl. in Eg., leichter in h. A., welche vielleicht das Phenylhydrazid der Thiacetessigsäure ist, und welches beim Kochen in alkoh. Lsg. in Phenylmethylpyrazolonazobenzol übergeht. (B. **23**. 559—61. 10/3. [28/2.] Aachen. Organ. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

**A. Hilger** und **O. Buchner**, *Zur chemischen Charakteristik der Bestandteile des isländischen Mooses.* Das Moos enthält *Cetrarsäure* und *Lichestearinsäure*, erstere ist gut nach KNOP und SCHNEDERMANN zu gewinnen, doch wird zweckmäſsig nach der Fällung mit HCl die Lichestearinsäure mit PAe. extrahiert, und der Farbstoff mit einer Mischung gleicher Volume Ä. und Terpentinöl entfernt. Die Formel soll $C_{36}H_{36}O_{12}$ sein (H. II. 1320. $C_{16}H_{16}O_8$), die Säure wird für zweibasisch gehalten. *Lichestearinsäure* (H. I. 560) ist nach den Vff. $C_{42}H_{76}O_{18}$ (l. c. $C_{14}H_{24}O_3$). Zur Darst. wird die Flechte mit PAe. extrahiert, der PAe. abdestilliert, der Rückstand mit sd. W. angerührt und während des Siedens unvollständig mit $NaHCO_3$ gelöst. Die sd. filtrierte Lsg. wird mit HCl gefällt, öfters aus PAe. mit Tierkohle u. zuletzt aus sd. A. umkrystallisiert. L. auch in Bzl., Chlf. Nur die Alkalisalze sind in W. l. Acetylchlorid wirkt nicht auf die Säure, $PCl_5$ bildet ein Chlorid, $C_{41}H_{74}O_9(COCl)_2$, die Säure ist also zweibasisch. $K_2Cr_2O_7$ und $H_2SO_4$ bilden $CO_2$ und Caprinsäure. (B. **23**. 461—64. 10/3. [20/2.] Erlangen. Pharm. Inst. u. Lab. f. angew. Chem.) WAGNER.

**C. Loring Jackson** und **George Dunning Moore**, *Über die Wirkung von Natriummalonsäureester auf Tribromtrinitrobenzol.* Für die Darst. von Tribromtrinitrobenzol wurde die von JACKSON und WING (**88**. 1175) angegebene Methode dahin geändert, daſs 20 g Tribromdinitrobenzol mit 500 ccm $HNO_3$, D. 1,52, und 200 ccm rauchender $H_2SO_4$ (anstatt nur $^1/_3$ von der $HNO_3$) behandelt wurden. Die Ausbeute betrug 40—45% der theoretischen. Mit drei Molekülen Natriummalonsäureester reagiert das Tribromtrinitrobenzol in ähnlicher Weise, wie die Dinitroverb. (JACKSON und ROBINSON **90**. I. 470); es entstehen *Bromtrinitrophenylmalonsäureester*, $C_6HBr(NO_2)_2CH(CO_2C_2H_5)_2$, und *Acetylentetracarbonsäureester*, $C_2H_2(CO_2C_2H_5)_2$, F. 76°, während die beiden bei der Rk. abgespaltenen Bromatome an Natrium gebunden waren. Der Bromtrinitrophenylmalonsäureester bildet weiſse, bei 104—105° schm. Nadeln und ist eine starke Säure. Das Natriumsalz ist eine amorphe dunkelrote M., die in A., Methylalkohol, Aceton und W. l. ist; die Lsgg. haben eine tief blutrote Farbe. Mit Kupfersulfat reagierte die alkohol. Lsg. des Natriumsalzes unter Bildung eines Körpers, der mit Ä. ausgezogen wurde und beim Verdampfen des Ä. als orangefarbene M. von wechselnder Zus. zurückblieb, die bei Erwärmung mit blauer Flamme explodiert. Wurde statt des Kupfersulfates eine alk. Cuprichloridlsg. angewandt, so entstand in einzelnen Fällen eine noch nicht näher untersuchte Verb. von F. 75°, die aus A. in l. weiſsen Säulen krystallisierte. Beim Kochen des Esters

mit $H_2SO_4$ von D. 1,44 entstand unter Abspaltung von $CO_2$ die von BENTLEY und WARREN (nachst. Ref.) als m-Bromtrinitrotoluol, F. 143—144° bestimmte Verb. Wird der Ester oder seine Salze mit einem Überschusse von konz. $HNO_3$ erwärmt, so färbt er sich blutrot; beim Umkrystallisieren aus A. entstehen farblose, bei 215° schm. Krystalle, die beim Erhitzen blutrot werden und stark aufschwellen. Findet die Wirkung der $HNO_3$ länger statt, so entsteht ein bei 156° zu einer farblosen Fl. schm. Körper, der sich in wss. Natronlsg. mit roter Farbe löst.

Bei Erwärmung von Bromtrinitrophenylmalonsäureester mit Natriummalonsäureester wird das Brom durch die Gruppe $CH(CO_2C_2H_5)_2$ ersetzt, und es entsteht *Trinitrophenylendimalonsäureester*, $C_6H(NO_2)_3[CH(CO_2C_2H_5)_2]_2$, ein bei 132° schm., aus A. in langen, farblosen Säulen krystallisierender, in W. wl., in h. A. ll. Körper, der schwächer saure Eigenschaften hat, als die Bromverb., aus der er entstanden ist. Mit $HNO_3$ findet bei längerer Erwärmung eine ähnliche Rk. statt, wie im Falle der Bromverb.; doch ist der entstehende, bei 104—105° schm. Körper noch nicht näher untersucht. (AmCh. **12**. 7—21. Harvard-College.) BODLÄNDER.

**W. B. Bentley** und **W. H. Warren**, *Über einige Nitroderivate des m-Bromtoluols.* Das zuerst von GRETE (A. **168**. 258) durch Nitrierung von m-Bromtoluol oder m-Brommononitrotoluol erhaltene, bei 103—104° schm. m-Bromdinitrotoluol war von JACKSON und ROBINSON (**90**. I. 470) durch Zers. von Bromdinitrophenylmalonsäureester dargestellt worden. Da das als Ausgangspunkt dienende Mononitroderivat die Konstitution $C_6H_3.CH_3.Br.NO_2$ (1, 3, 6) hat, kam es nur darauf an, die Stellung der zweiten Nitrogruppe festzustellen. Durch Erhitzen mit alk. $NH_3$ wurde die Dinitroverb. in Dinitrotoluidin übergeführt, F. 193—194°, identisch mit dem, welches HEPP aus $\gamma$-Trinitrotoluol erhalten hatte. Unter Leitung von STAEDEL (**89**. I. 317) hat KOLB ein Dinitrotoluidin aus Dinitrokresoläther dargestellt, dessen F. von STAEDEL nicht angegeben wird, dem er die Konstitution $CH_3:NH_2:NO_2:NO_2$ 1 : 3 : 4 : 6 zuschreibt. Durch Behandlung mit Kaliumnitrit in einer Lsg. in A. und Aceton führten Vff. das Dinitrotoluidin in o-p-Dinitrotoluol, F. 71°, über. Dadurch ist bewiesen, daſs das m-Bromdinitrotoluol die Formel $C_6H_2.CH_3Br.NO_2.NO_2$ (1. 3. 4. 6) besitzt, also mit dem KOLB'schen Präparat identisch sein muſs. Das daraus dargestellte Dinitrophenyltoluidin, F. 142°, ist dasselbe, welches HEPP aus seinem $\gamma$-Trinitrotoluol erhalten hat. In dem letzteren haben daher die Gruppen $CH_3$, $NO_2$, $NO_2$, $NO_2$ die Stellungen 1. 3. 4. 6. Dadurch wird LAUBENHEIMER's Regel bestätigt, daſs nur dann eine Nitrogruppe durch alkoh. $NH_3$ ersetzt wird, wenn sie in o-Stellung zu einer anderen Nitrogruppe steht.

Bei Einw. von $HNO_3$ u. $H_2SO_4$ auf m-Bromtoluol wurde neben der Dinitroverb. noch das m-Bromtrinitrotoluol, F. 143°, gewonnen; unl. in W. u. PAe., fast unl. in k., wl. in h. A. und $CS_2$, l. in $CS_2$, Ä., Bzl., Chlf. Durch Behandlung mit alkoh. $NH_3$ geht die Verb. leicht in das bei 136° schm. Trinitrotoluidin über, welches identisch ist mit dem von NOELTING u. SALIS (B. **15**. 1864) aus Trinitro-m-kresoläthyläther durch Einw. von alkoh. $NH_3$ erhaltenen. Da in diesem Trinitrotoluidin die Gruppen $CH_3$, $NO_2$, $NH_2$, $NO_2$, $NO_2$, die Stellungen 1. 2. 3. 4. 6 haben, muſs auch das m-Bromtrinitrotoluol die Formel $C_6H.CH_3.NO_2.Br.NO_2.NO_2$ (1. 2. 3. 4. 6) haben. Bestätigt wird dies auch dadurch, daſs nach JACKSON u. MOORE (vorst. Ref.) dasselbe m-Bromtrinitrotoluol durch Erhitzen von Bromtrinitrophenylmalonsäureester, dem die analoge Konstitution zukommt, mit $H_2SO_4$ erhalten wird. — Das aus m-Bromtrinitrotoluol u. Anilin dargestellte Anilidotrinitrotoluol hat F. 151°. (AmCh. **12**. 1—7; Harvard-College.) BODL.

**A. Michaelis** und **E. Godchaux**, *Über die Einwirkung von Thionylchlorid auf tertiäre aromatische Amine.* Da sich Thionylchlorid gegen Phenylhydrazin wie ein Aldehydchlorid verhält, so konnte man ein entsprechendes Verhalten gegen tertiäre Amine erwarten. Es entsteht hier aber stets eine Thioverb. neben einer Sulfosäure,

so daſs Vff. annehmen, daſs nach $2SOCl_2 = SCl_2 + SO_2Cl_2$ das Thionylchlorid so wirke, als ob es in zweifach Chlorschwefel und Sulfurylchlorid zerfiele. Weiter tritt dann z. B. nach $SCl_2 + C_6H_5N(CH_3)_2 = S[C_6H_4N(CH_3)_2]_2 + 2HCl$ und $SO_2Cl_2 + C_6H_5N(CH_3)_2 + C_6H_4N(CH_3)_2SOCl + HCl$ Einwirkung ein. Vff. lieſsen Thionylchlorid einwirken auf Dimethylanilin, Diäthylanilin, Methylbenzylanilin und Methyldiphenylanilin. Aus Methylbenzylanilin war keine Thioverb. zu isolieren, die Rk. mit Methyldiphenylanilin, die träge erfolgt, ist noch nicht abgeschlossen.

Wie Thionylchlorid wirkt Selenylchlorid, auch wird die Einwirkung beider Chloride auf primäre und sekundäre Basen geprüft. *Thiodimethylanilin* (vergl. TURSINI H. II. 517), wl. in k. A., besser in Ä. und h. A.; $S[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ 2HCl, F. 176°, sll. in W.; $S[C_6H_4N(CH_3)_2]_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$, gelbbrauner Nd.; $S[C_6H_4N(CH_3)_2]_2H_4FeCy_6 + 6H_2O$, weiſser Nd., unl. in W.; $S[C_6H_4N(CH_3)_2]_2C_6H_2(NO_2)_3OH$ (vergl. TURSINI, F. 142°); *Dimethylanilinsulfosäure* (H. II. 384), F. 257°; *Thiodiäthylanilin*, $S[C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2$, Nadeln aus h. A., F. 83°, wl. in k. A., sll. in h. A., ll. in Ä.; $S[C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2$ 2HCl, Nadeln, F. 94°, ll. in W.; $S[C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2H_2SO_4$, Nadeln, F. 83°; $S[C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2H_4FeCy_6 + 6H_2O$, weiſser Nd.; $S[C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$, gelbe Nädelchen aus A., F. 177°; *Diäthylanilinsulfosäure* (H. II. 384), F. unt. Zers. 270°; *methylbenzylanilinsulfosaures Natrium*, $C_6H_4N(CH_3.C_7H_7)SO_3ONa + 3H_2O$, quadratische Tafeln aus h. A., F. 238° (wasserfrei), ll. in W. und h. A.; *äthylbenzylanilinsulfosaures Natrium*, $C_6H_4N(C_2H_5.C_7H_7)SO_3ONa + 3H_2O$, ganz ähnlich dem vorigen Salze, F. 222°. (B. **23**. 553—59. 10/3. [28/2.] Aachen. Organ. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

**A. Michaelis** und **J. Ruhl**, *Über anorganische Derivate des Phenylhydrazins.* (Zweite Mitteil.). Das früher (**89**. II. 757) aus Thionylchlorid und Phenylhydrazin dargestellte *Thionylphenylhydrazon*, $C_6H_5NH.N:SO$, entsteht auch, wenn man in auf 75° erwärmte Lsg. des Hydrazins (20 g) in Bzl. (1 : 2) etwa 2 Stunden lang einen langsamen Strom von $SO_2$ einleitet, die Umsetzung ist nicht vollständig. Wird mehr $SO_2$, als zur Umwandlung von $^1/_3$—$^2/_3$ des Hydrazins erforderlich ist, eingeleitet, oder erwärmt man die Lsg. zum Sieden, so entsteht hauptsächlich *Phenylsulfid*, $(C_6H_5)_2S_2$, das so bequem darstellbar ist. Bei der Darst. scheidet sich ein Teil des Hydrazins aus, aus dem Filtrate muſs erst durch verd. Essigsäure das nicht umgewandelte Hydrazin entfernt werden, ehe das Bzl. abdestilliert wird, weil sonst Phenyldisulfid entsteht.

Entsprechend wurde aus p-Tolylhydrazin das *Thionyl-p-tolylhydrazin*, $C_7H_7.NO.N:SO$, gelbe Nadeln aus h. A., F. 112°, flüchtig mit W., erhalten. Sekundäre Hydrazine werden durch $SO_2$ nicht, wohl aber durch Thionylchlorid in Hydrazone verwandelt. (B. **23**. 474—77. 10/3. [14/2.] Aachen. Org. Lab. der techn. Hochsch.) WG.

**Augustus E. Dixon**, *Semithiocarbazide. o-Tolylphenylsemithiocarbazid* (aus o-Tolylthiocarbamid u. Phenylhydrazin) bildet glasige, bei 162—163° schm. Säulen, fast unl. in W., l. in A., Ä., Chlf. *Phenyl-o-tolylsemithiocarbazid* (aus Phenylthiocarbimid und o-Tolylhydrazin) bildet lange, weiſse, bei 145—146° schm. Säulen; unl. in W., ll. in A., Ä., Chlf. *Methylphenylsemithiocarbazid* bildet seidenglänzende Nadeln, F. 88—89°, wl. in W., all. in A. und in Chlf. *Äthyl-o-tolylsemithiocarbazid*, feine weiſse Nadeln mit einem Stich ins Gelbe, F. 129—130°, unl. in k. W., ll. in A., Ä., Chlf. *Allylphenylsemithiocarbazid*, silberweiſse Nadeln, welche bei Reibung stark elektrisch werden, schm. bei 118—119° zu einer bläulichgrünen Fl., ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln l. und wird aus Bzl. durch PAe. gefällt. — Alle diese Verb. geben mit konz. $H_2SO_4$ Lsgg., deren Farbe von grünlichblau bis tief azurblau variiert. Sie verlieren beim Kochen mit alkoh. Bleitartrat ihren Schwefel nur zum Teil und mit groſser Schwierigkeit, leicht bei Behandlung mit ammoniakalischer Silberlsg. Mit $CuSO_4$ und $FeCl_3$ geben sie Farbenrkk. Die Löslichkeit der einzelnen

Körper ist übereinstimmend mit CARNELLEY's Regel um so gröfser, je niedriger ihr F. ist. (LChS. [20/2.*]; ChN. **61**. 119. 7/3.) BODLÄNDER.

**Julius Hausmann**, *Über das Nitrobenzyl und seine isomeren Dioxime.* Nach der Theorie von K. AUWERS und V. MEYER (**89**. II. 688) sind nur gewisse Diketone befähigt, isomere Oxime wie beim Benzyl zu bilden. Beim Nitrobenzyl sollte ebenfalls derartige Isomerie vorkommen, Vf. konnte in Übereinstimmung damit zunächst zwei Dioxime erhalten, Nitrobenzyl wurde aus Desoxybenzoin — im wesentlichen nach ZININ's Methode (H. III. 146) unter Vermeidung einer Erwärmung über 25° — dargestellt, das dann gefällte Öl aber noch mit $7^1/_2$ Raumteilen konz. $HNO_3$ überschichtet und bis zur Lsg. gekocht. Beim Erkalten mufs eine Probe sofort Nitrobenzyl krystallinisch abscheiden. Das Prod., gelbe Nädelchen oder Blättchen aus h. A., wl. in h. A., ll. in Ä., Chlf. etc. hat aber F. 141—142°, nicht 160° (Z.). Sein $\alpha$-Dioxim, $C_{14}H_{11}N_3O_4$, entsteht bei etwa 2stündiger Erwärmung von Nitrobenzyl und $2^1/_2$ Mol. Hydroxylaminchlorhydrat unter wenig A. auf dem Wasserbade, F. 225° u. Zers., swl. in A., Ä., Bzl. u. s. w., l. in NaOH mit gelber Farbe, mit A. auf 160 bis 170° erhitzt, erfolgt Umlagerung in $\beta$-Dioxim, $C_{14}H_{11}N_3O_4$, Nadeln aus Bzl. mit Lg., F. 185°, ll. in A. Beide Oxime werden durch Konz. gespalten, das $\beta$-Oxim schwieriger. (B. **23**. 531—34. 10/3. [26/2.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

**Otto Kym**, *Beitrag zur Kenntnis der aromatischen Harnstoffchloride.* Vf. stellte aus in Toluol gel. Phosgen und Phenyl-$\beta$-naphtylamin und $\beta$-Dinaphtylamin durch Erwärmen auf dem Wasserbade, bez. bei 150—160°, das *Phenyl-$\beta$-naphtylharnstoffchlorid*, $(C_6H_5C_{10}H_7)N—CO.Cl$, Blättchen, F. 101—102°, und *$\beta$-Dinaphtylharnstoffchlorid*, $(C_{10}H_7)_2N.COCl$, F. 173°, beide sll. in sd. Bzl., dar und untersuchte einige Derivate. Durch Erhitzen mit alkohol. $NH_3$ oder Anilin auf 130—140° entstand *as-Phenyl-$\beta$-naphtylharnstoff*, $(C_6H_5)(C_{10}H_7)NCO.NH_2$, Nadeln aus h. A., wl. in k. A., Bzl., zll. in h. A., Bzl., ll. in h. Eg.; *Diphenyl-$\beta$-naphtylharnstoff*, $(C_6H_5)(C_{10}H_7)N.CO.NH.C_6H_5$, Blätter aus h. A., F. 132—133°, wl. in k. A., zll. in Eg., ll. in Bzl.; *as-$\beta$-Dinaphtylharnstoff*, $(C_{10}H_7)_2NCO.NH_2$, Nadeln aus A., F. 192—193°, wl. in k. Alkohol, Eg., Bzl., ll. in h. Bzl. und A., zll. in h. Eg.; *Phenyl-$\beta$-dinaphtylharnstoff*, $(C_6H_5)(C_{10}H_7)N.CO.C_6H_5$, Nadeln aus sd. A., F. 181—182°; *Diphenyl-$\beta$-naphtyl* und *Phenyl-$\beta$-dinaphtylharnstoff* werden beim Erhitzen mit Anilin glatt im Carbanilid und Phenyl-$\beta$-naphtylamin, bez. $\beta$-Dinaphtylamin umgewandelt, kochendes alkohol. KHO zers. die Harnstoffchloride unter glatter Bildung von *Phenyl-$\beta$-naphtylamin*, bez. *$\beta$-Dinaphtylamin*. (B. **23**. 424—31. 10/3. [1/2.] Zürich. MERZ's Univ.-Lab.) WER.

**C. Liebermann**, *Zur Kenntnis der Isozimmtsäure.* (Forts. v. **90**. I. 479.) Konz. $H_2SO_4$ l. Isozimmts. bei 150° u. läfst bei Wasserzusatz quantitativ Zimmtsäure fallen, Jod in $CS_2$ führt sowohl im Wasserbade, als auch langsam bei gewöhnlicher Temperatur in Zimmtsäure über, Essigsäureanhydrid bildet bei 220° Zimmtsäureanhydrid, Methylalkohol und HCl-Gas Zimmtsäureester (dagegen entsteht aus $JCH_3$ und dem Ag-Salz der Ester der Isozimmtsäure). Überhitztes W. wirkt bei 130° nicht, bei 220° entsteht viel Styrol, bei 260° erfolgt fast vollständige Umwandlung zu Styrol und Zimmtsäure; eine Polymerisation zu Truxillsäure, entsprechend der Umwandlung von Atropasäure in Isatropasäure erfolgt nicht.

Zur Konstitution der Isozimmtsäure bemerkt Vf., dafs keinesfalls ein Lakton vorliegt; da das Barytsalz $(C_9H_7O_2)_2Ba + 2H_2O$ beim Erhitzen auf 110° und bei gewöhnlicher Temperatur nur W. verliert und bei der Zers. wieder Isozimmtsäure liefert. Man mufs also wohl stereochemische Isomerie mit Zimmtsäure annehmen, für eine solche spricht auch die elektrische Leitfähigkeit ($\mu_\infty$ = 352, K = 0,0158, durch R. BADER in OSTWALD's Labor. bestimmt). Bei der Synthese der Zimmtsäure nach PERKIN (H. II. 898) scheint keine Isozimmtsäure zu entstehen, wenigstens wurde in einer Portion von 20 kg Rohsäure keine Isosäure aufgefunden. (B. **23**. 512 bis 16. 10/3. [27/2.] Berlin. org. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

**A. Haller** und **Minguin**, *Darstellung der Hydroxycamphocarbonsäure.* Man erhitzt Camphocarbonsäureäther mit Na-Alkoholat in passenden Verhältnissen auf 150—200°. Das Prod. entspricht der Formel $C_{15}H_{26}O_4$ u. ist Äthylhydroxycamphocarbonat, nach folgender Gleichung gebildet:

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}CH.CO_2.C_2H_5\\CO\end{matrix} + C_2H_5OH = C_8H_{14}<\begin{matrix}CH_2.CO_2.C_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}.$$

Die auf diese Weise entstandene Verb. ist identisch mit dem Äther, welchen man erhält: 1. durch direkte Ätherifikation der Hydroxycamphocarbonsäure; 2. durch Erhitzen des Mononitrils, $C_8H_{14}.CH_2CN.CO_2.C_2H_5$, mit salzsäurehaltigem A. Die Identität der physikalischen Konstanten liefert den Beweis hierfür:

| | K. | $\alpha_D$ |
|---|---|---|
| Derivat des Camphocarbonsäureäthers . | 205—210° (bei 20 mm Druck) | + 49,6 |
| Durch direkte Ätherifikation erhalten . | 220—230° ( „ 150 „ „ ) | + 50,6 |
| Derivat des Mononitrils . . . . . | 220—230° ( „ 160 „ „ ) | + 50,48. |

Verseift man den Hydroxycamphocarbonsäureäther, so erhält man die entsprechende Säure, mit dem F. 228—230° (nicht korr.), identisch mit dem F. derselben auf anderen Wegen dargestellten Säuren.

Erhitzt man den in Rede stehenden Äther mit alkoh. Kali, so entsteht ein saurer Äther, $C_2H_5.CO_2.C_8H_{14}.CH_2COOH$, welcher krystallinisch ist, bei 77—78° schm. und ein $\alpha_D = +51{,}1°$ hat. Beide Konstanten sind identisch mit denen desselben Körpers, wenn man den neutralen Hydroxycamphocarbonsäureäthyläther oder das Mononitril, $C_8H_{14}.CH_2CN.CO_2.C_2H_5$, verseift. (Cr. **110**. 410—12. [24/2.*].) SACHSSE.

**T. E. Thorpe** und **H. H. Robinson**, *Frangulin* (vergl. **90**. I. 323). Da es für die Gewinnung von Frangulin aus der Rinde von Rhamnus frangula nötig war, grofse Mengen der Rinde zur Entfernung von Harz und Fett erst mit PAe. und darauf zur Darst. von Frangulin mit A. auszuziehen, so wendete Vf. den auf dem Prinzip des SOXHLET'schen Verfahrens beruhenden Extraktionsapparat (Fig. 70) an. *E* ist ein Zinngefäfs von 10 Zoll Durchmesser und 17 Zoll Höhe mit doppeltem Boden; der innere Boden ist aus Zinn und durchlöchert. Das Gefäfs ist oben mit einer Flansche versehen, und der trichterförmige Deckel *C*, der ebenfalls eine Flansche besitzt, wird auf *E* befestigt, indem zwischen beide ein Dichtungsring aus Kautschuk eingeführt wird und durch Schrauben die beiden Flanschen aufeinander gepreist werden. Die Rinde (14 Pfund) wird in Musseline verpackt in das Gefäfs *E* gebracht. Die Extraktionsfl. wird in dem Kupfergefäfs *R* erhitzt, die Dämpfe steigen durch *t*, welches mit Watte umhüllt ist, damit sie sich nicht kondensieren, in das mit einem Kühler verbundene T-Rohr *c*, die verdichtete

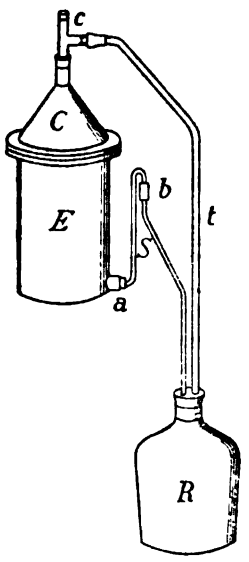


Fig. 70.

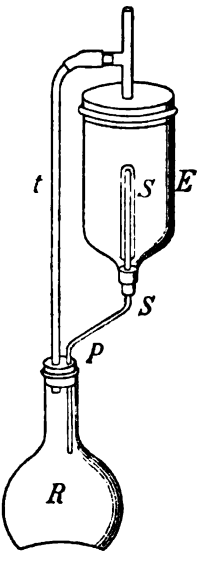


Fig. 71.

Fl. sammelt sich in *E* und wird durch den Heber *S* abgesaugt, wenn sie so hoch gestiegen ist, daſs sie diesen füllt. Der durchlöcherte Boden in *E* schneidet mit dem oberen Rande des Tubus *a* ab. Bei *b* ist eine Kautschukverb. hergestellt, um die Zerbrechlichkeit des Ganzen zu vermindern.

Aus der durch Extraktion mit A. hergestellten Lsg. von Frangulin schied sich erst eine harzige M. ab; dann wurde Tannin mit Bleiessig gefällt, und das entbleite Filtrat wurde stehen gelassen, bis sich nach fünf Wochen etwas Frangulin krystallinisch abschied. Die Mutterlauge wurde, um sie besser ausziehen zu können, mit Gips eingedampft, der Rückstand wurde mit Bimsstein gemischt u. in dem Apparate Fig. 2 extrahiert. Der Apparat, eine Modifikation des von KING (**88.** 992) angegebenen, besteht aus dem Kochgefäſse *R* u. dem Extraktor *E*. Letzterer ist eine Glasglocke, die oben mit einem das *t*-Rohr führenden weiten Kork verschlossen ist, und in die das Rohr *S* führt; über *S* ist ein weiteres, oben verschlossenes, unten offenes Glasrohr gestülpt. Die Dämpfe der ausziehenden Fl. werden in *R* entwickelt und verdichten sich in dem mit dem *t*-Rohr verbundenen Kühler. Die Fl. sammelt sich in *E*, bis sie so hoch steigt, daſs der Zwischenraum zwischen *S* u. der weiteren Röhre gefüllt ist; dann wird das Gefäſs durch Heberwirkung entleert, u. die Fl. flieſst nach *R*.

Die Zus. des auf verschiedenen Wegen gereinigten Frangulins führte in sieben Analysen immer zu der Formel $C_{22}H_{22}O_9$, während SCHWABE (**88.** 1283) die Formel $C_{21}H_{20}O_9$ angiebt. Vielleicht enthielt SCHWABE's Präparat W. Bei der Behandlung mit HCl in alkoh. Lsg. entstehen Emodin u. ein von Glykose verschiedener Zucker. Die Menge des Emodins beträgt im Mittel 67,6%, während die Theorie für die Formel $C_{22}H_{22}O_9$ 62,8% erfordert. Trotzdem halten Vff. daran fest, daſs die von ihnen dem Frangulin zugeschriebene Formel die richtige ist. (JCh. **57**. 38—50.) BODL.

**A. Hilger** und **Fr. Brande**, *Über Taxin, das Alkaloid des Eibenbaums* (*Taxus baccata*). Die Darstellung erfolgt zweckmäſsig nach MARMÉ Cm. **14**. 97 (Ausschütteln des Ätherextraktes mit schwefelsäurehaltigem W. und fällen mit $NH_3$), da die ersten ammoniakalischen Fällungen gefärbt sind, l. man sie wiederholt in Ä. und schüttelt mit schwefelsäurehaltigem W. aus. F. 82°, nicht krystallisierbar, $C_{37}H_{52}NO_{10}$, kl. in W., ll. in A. u. Ä., weniger in Chlf., unl. in Bzl., konz. $H_2SO_4$ färbt intensiv purpurviolett, FRÖHDE's Reagens ($MO_3$ in $H_2SO_4$) intensiv rotviolett, gelbe Fällung mit Jodjodkalium und Wismutjodidjodkalium, gelbweiſse mit Phosphormolybdänsäure, Salze in W. l., schlecht krystallisierend, nur das Chlorhydrat wurde krystallinisch erhalten Chlorhydrat, $C_{37}H_{52}O_{10}N$, aus der Lösung in Äther mit HCl-Gas; Platindoppelsalz, $(C_{37}H_{52}O_{10}N)_2H_2PtCl_6$, gelber Nd., $C_{37}H_{52}NO_{10}(HAuCl_4$; $(C_{37}H_{52}O_{10}N)_2H_2SO_4$; Jodäthylat. $C_{37}H_{52}O_{10}N.C_2H_5J$, das Taxin ist also eine tertiäre Base. (B. **23**. 464—68. 10/3. [20/2.] Erlangen, pharmaz. Inst. u. Lab. f. angew. Chemie.) WAGNER.

**Alfred Einhorn** und **Albert Marquardt**, *Über Rechtscocain*. Im Cocain sind nach der von EINHORN angenommenen Formel zwei asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden, hiernach war es wahrscheinlich, daſs analog den Isomerieverhältnissen beim Atropin etc. optisch wirksame Isomere des Cocains möglich sind. Ähnlich wie das inaktive Hyoscyamin durch verd. NaOH in aktives Atropin übergeht, wird Ecgonin und seine sämtlichen Derivate, also auch Cocain, durch Erwärmen mit Kalilauge auf dem Wasserbade in Rechtsecgonin und seine Derivate übergeführt.

*Rechtsecgonin*, $C_9H_{15}O_3N$, Tafeln, anscheinend hemimorph, F. 254°, Chlorhydrat, $C_9H_{15}NO_3.HCl$, monokline Prismen aus Alkohol, $C_9H_{15}NO_3.HAuCl_4$, gelbe Blättchen, F. 220° u. Zers. Zur Darst. des *Rechtsecgonins* eignen sich besonders die Nebenalkaloide des Cocains. Mit Eg., der mit HCl gesättigt ist, geht das Rechtsecgonin nach 4 Stunden bei 140° in dasselbe Anhydroecgonin über, welches aus gewöhnlichem Ecgonin entsteht. Hiernach erscheint es wahrscheinlich, daſs die Aktivität durch das asymmetrische C-Atom der Seitenkette bedingt ist. *Rechtsecgoninmethylester*, $C_{10}H_{17}NO_3$, Prismen aus A., wahrscheinlich monoklin, F. 115°, aus dem Rechts-

ecgonin erhalten; *Rechtscocainchlorhydrat*, $C_{17}H_{21}NO_4$.HCl, durch Benzoylierung des vorigen, Blätter aus A., wahrscheinlich monoklin, F. 205°. Das ölige *Rechtscocain* wirkt physiologisch wie Cocain, aber rascher und vorübergehender lokal anästhesierend. (B. **23**. 468—74. 10/3. [14/2.] Aachen, org. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

**C. Liebermann** und **F. Giesel**, *Über ein Nebenprodukt der technischen Cocainsynthese.* Aus den Mutterlaugen des synthetischen Cocains isolierten die Vff. ein Alkaloid, welches entweder ein isomeres Cocain oder ein Methylcocain ist. Vff. neigen zu letzterer Annahme, sie heben in einer Nachschrift die grofse Ähnlichkeit desselben mit dem Rechtscocain von EINHORN und MARQUARDT (s. vor. Ref.) hervor und fanden auch bei ihrem Methylcocain ungefähr gleiche Rechtsdrehung.

*Methylcocain*, $C_{18}H_{23}NO_4$, F. 46—47°, bildet gut krystallisierende Salze, $C_{18}H_{23}NO_4$.HCl, Nadeln oder Säulen aus h. A., das Nitrat ist swl. in W., $(C_{18}H_{23}NO_4)_2H_2PtCl_4$, gelbliche Nadeln aus h. W.; $C_{18}H_{23}NO_4$.$HAuCl_4$, Nadeln aus verd. Alkohol, F. 148°; *Methylecgonin*, $C_{10}H_{17}NO_3$, F. 264° u. Zers.; $C_{10}H_{17}NO_3$.HCl, Nadeln aus h. Methylalkohol, F. 236°; $C_{10}H_{18}NO_3$.$HAuCl_4$, citronengelbe Nadeln, F. 220°; *Benzoylmethylecgoninchlorhydrat*, $C_{17}H_{21}NO_4$.HCl, Säulen aus h. W. (B. **23**. 508—12. 10/3. [24/2.].) WAGNER.

**F. Anderlini**, *Über einige Derivate des Cantharidins. Cantharidin* (1) wird bei 131—140° mit Phenylhydrazin (4) und 50% Essigsäure (2) erwärmt, die Abscheidung wird aus sd. Bzl. umkrystallisiert. *Cantharidphenylhydrazon*, $C_{16}H_{18}N_2O_3$, rhombische Krystalle aus Aceton, F. 237—238°, unl. in W., wl. in A., Bzl., ll. in Aceton. Daneben entsteht eine zweite Verb. $C_{16}H_{21}N_4O_2$, F. 130—131°, ll. in sd. W. u. A., welche in Bzl. noch weniger löslich ist als das Hydrazon. Alkohol, $NH_3$ (10 Teile), bildet bei 7—8stündiger Erhitzung auf 180° aus Cantharidin eine Verb. $C_{10}H_{13}(NH)O_3$, Prismen aus verd. A., ll. in h. W. u. A., wl. in k. W. u. A. (B. **23**. 485—86. 10/3. [26/2.] Padua. Univ.-Lab.) WAGNER.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

**L. de Jager**, *Erklärungsversuch über die Wirkung der ungeformten Fermente.* Vf. betrachtet ein Enzym nicht als einen bestimmten chem. Körper, sondern als eine Modifikation eines anderen Stoffes, etwa wie ein Magnet physikal. modifiziertes Eisen ist. Es kann dieses dadurch begründet werden, dafs man bisher charakter. chem. Eigenschaften der Enzyme noch nicht kennt u. diese letzteren daher noch nicht rein isolieren konnte. Enzyme können fermentativ wirksam sein, ohne direkt den zu fermentierenden Körper zu berühren, u. können auch indifferente Körper zu Enzymen werden. Beim Erwärmen erlischt die Wirksamkeit eines Enzyms, aber der fermentativ wirksame Körper braucht dabei nicht zerstört zu werden. Die molekularen Schwingungen werden eben geändert, u. dies geschieht um so leichter, je beweglicher die Moleküle sind. Eine enzymhaltende Fl. wird bei einer um vieles niedrigeren Temperatur unwirksam als trockenes Enzym. Ausführlicheres erscheint in FM. (Cm. **28**. 49—51. 25/1.) PROSKAUER.

**E. Durin**, *Über den Einfluſs der Kohlensäure auf die Gärung, die Wirkung der Luftentziehung und die verschiedenen Einflüsse der Lüftung auf gärende Würzen.* Die Abhandlung bildet eine ausführliche Wiedergabe der Verss., über deren Resultate bereits **90**. I. 90 referiert worden ist. (J. Destill. franç.; ZSp. **13**. 9—10 u. 17—18. 8/1. u. 15/1.) PROSKAUER.

**J. Lützen**, *Aus der Enzymologie.* Vf. bespricht das Vorkommen, die Eigenschaften und die Wirkungsweise der bekanntesten Fermente, namentlich auch des Labfermentes, wobei besonders die technischen Vorgänge bei der Fabrikation des Labextraktes und Labpulvers hervorgehoben werden. (Natw. Wchsch. **5**. 24—25. 19/1. 74—75. 23/2.) SACHSSE.

**J. de Rey-Pailhade**, *Über neue Eigenschaften des alkoholischen Extraktes der Bierhefe.* Vf. stellte das alkol. Extrakt der Bierhefe durch Einrühren von gewaschener und gepreſster Bierhefe in die gleiche Menge 86%igen Alkohols dar und erhielt eine ca. 45% A. enthaltende, rein gelbe, schwachsaure klare Fl. Erhitzt man eine Probe der Fl. mit S, so entwickelt sich $H_2S$. Vf. nennt den Körper, bezw. die Körper des alkohol. Extraktes, welche, mit S erwärmt, $H_2S$ erzeugen, bekanntlich *Philothion* (**88.** 1085 u. **89.** I. 439). 1 l des Extraktes entwickelt mit S 10 mg $H_2S$. An der Luft verliert das Extrakt diese Eigenschaft nach zwei oder drei Tagen infolge des Einflusses des atmosphärischen O; denn unter völligem Luftabschluſs ohne oder nach vorheriger Sättigung mit N wird die erwähnte Eigenschaft völlig erhalten. Cl, Br und J zerstören Philothion augenblicklich. Verd. HCl oder $H_2SO_4$ verhindern die $H_2S$-Entwicklung, ohne Philothion zu zersetzen; mit Tierkohle entfärbtes Extrakt enthält fast kein Philothion mehr. In schwach saurer Lsg. entfärbt das alkoh. Bierhefeextrakt Indigokarmin und alkoh. Lackmuslsg. in völlig gefüllten Gefäſsen unter Luftabschluſs; 1 l Extrakt reduziert in mehreren Tagen ungefähr 0,5 g trockenes Karmin. Vf. weist nach, daſs dem Philothion diese reduzierende Eigenschaft zukommt. Vf. hat auch die Eigenschaften des mit NaOH oder $Na_2CO_3$ alk. gemachten alkoh. Bierhefeextraktes untersucht u. gefunden, daſs dieses freien O absorbiert und Indigokarmin ebenfalls reduziert; auch hierbei wird Philothion nur bei vollständigem Luftabschluſs konserviert. Wie Philothion $H_2S$ mit S bildet, so liefert es $H_2O$ mit O. Vf. hat schon früher Philothion in den meisten tierischen Geweben nachgewiesen und hat dieselben hinsichtlich ihrer Verwandtschaft zu S in Klassen eingeteilt; dieselben Klassen erhielt Vf. bei Einteilung der tierischen Gewebe nach Maſsgabe ihrer Affinität zum Sauerstoff. Endlich hat Vf. die Existenz des Philothions in jungen, aktiven Pflanzengeweben nachgewiesen, was von SELMI und POLLACI bestätigt wurde. Dem Philothion scheint daher eine wichtige Rolle im Lebensprozeſs zugewiesen zu sein. Den Chemismus des physiologischen Prozesses will Vf. noch aufklären. (BPar. [3.] **3.** 171—75. 20/2.) HEFELMANN.

**H. P. Wijsman jun.**, *Über Diastase.* Die Malzdiastase besteht nach dem Vf. aus einem Gemenge zweier Fermente, der *Maltase* und der *Dextrinase*. Die Maltase wandelt die Stärke in Maltose und in Erythrogranulose um, deren weitere Veränderung durch die Dextrinase bedingt wird. (RPB. **9.** 1—13. 5/3.) SACHSSE.

**Richard Kerry**, *Über die Zersetzung des Eiweiſses durch die Bacillen des malignen Ödems.* Wird in ähnlicher Weise, wie von M. NENCKI (**89.** II. 847) angegeben, sterilisiertes Ochsenblutserum, sogen. Bluteiweiſs (150 g in 3 l W.) mit ganz verflüssigter Gelatinekultur der Bacillen des malignen Ödems versetzt, so beginnt sich die Fl. bei günstiger Temperatur (37—40°) nach 24 Stunden zu trüben, es scheiden sich weiſse Schichten ab, u. findet anfangs lebhafte Gasentwickelung statt. Nach ca. 10 Tagen vom Tage der Impfung an gerechnet hört die Gasentwickelung auf, die Fl. zeigt alk. Rk. und enthält folgende Zersetzungsprodukte: 1. Ein farbloses, unangenehm riechendes Öl von der Zus. $C_5H_{10}O_4$ (K. 165—171°, ll. in Ä., A., unl. in W., Säuren und Alkalien), liefert bei der Oxydation hauptsächlich Valeriansäure u. zeigt Aldehyd- oder Ketonreaktionen. 2. Fettsäuren. 3. Leucin. 4. Skatolessigsäure? 5. $C_9H_{10}O_3$, Hydro-p-cumarsäure. — Als gasförmige Zersetzungsprodukte treten auf: Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Wasserstoff (in während der Gärung wachsender Menge), Grubengas (in geringer Menge und abnehmend), Stickstoff? Hieraus ergiebt sich, daſs die Eiweiſszersetzung durch die Bacillen des malignen Ödems von einem Fäulnisprozeſs nicht zu unterscheiden ist, und ist bei ersterer unter den Zersetzungsprodukten nur der Mangel an Indol und Skatol auffallend, während das Auftreten eines aldehyd- oder ketonartigen Körpers bemerkenswert erscheint. (MCh. **10.** 864—73. 23/1. [7/11. 89.] Wien. Lab. d. Prof. LUDWIG.) WACHT.

**Leon Selitrenny**, *Über die Zersetzung des Leims durch anaërobe Spaltpilze.* Bringt man Leim (reinste Gelatine) auf gleiche Weise wie das Eiweifs (**89.** II. 847) durch den Bac. liquefaciens magnus, bezw. Rauschbrandbacillus in Gärung, so erhält man folgende Produkte: 1. Schwefelwasserstoff; 2. Methylmerkaptan; 3. flüchtige Fettsäuren; 4. Spuren einer aromatischen Oxyverbindung nachgewiesen durch die Rotfärbung mit MILLON's Reagens; 5. Phenylpropionsäure (F. 47°); 6. Phenylessigsäure (F. 75°), nur mittels des Rauschbrandbacillus erhalten; 7. Glykokoll; 8. Leucin; 9. eine sirupige M. von Leimpeptonen, welche bei der Oxydation Bernsteinsäure und Benzoësäure lieferte. — Die Phenylpropionsäure ist sonach die Muttersubstanz der bei der Oxydation des Leimes entstehenden Benzoësäure, und erscheint als wesentlicher Unterschied zwischen den eigentlichen Eiweifsstoffen und Leim der Mangel an p-Oxyphenylpropionsäure, Skatolessigsäure oder deren Derivate unter den Prodd. des letzteren; auch in der relativen Menge der erhaltenen Prodd. besteht ein Unterschied, indem NENCKI (1876) bei der Gärung des Leims über 12% Glykokoll erhielt, welche Menge aus den eigentlichen Eiweifsstoffen nie erhalten wurde. (MCh. **10.** 908—17. 23/1. [12/12. 89.] Bern. Lab. d. Prof. NENCKI.) WÄCHTER.

**Max u. Adolf Jolles**, *Gutachten über ein behufs chemischer u. bakteriologischer Untersuchung von Herrn Dr. Heinrich Schuster in Arad eingesandtes, dem Badehausbrunnen zu Arad entnommenes Wasser.* Aus der chem. Analyse ist hervorzuheben, dafs das W. 312,6 mg Rückstand, 64,4 mg Kalk, 27,61 mg Chlor, 0,9 mg $NH_3$, 0,6 mg $N_2O_5$, 110,1 mg freie u. halbgebundene u. 147,7 mg Gesamt-$CO_2$, eine Härte von 9,11° CLARK besafs u. 0,55 mg übermangansaures K. zur Oxydation bedurfte.

Die mikr. u. bakteriolog. Unters. wurde in der gewöhnlichen Weise ausgeführt; die Gesamtzahl der Bakterien betrug 122 740 im ccm, darunter 107 550 verflüssigende. Vff. charakterisieren die verschiedenen Arten etwas genauer u. beurteilen das W. auf Grund der im Jahre 1864 aufgestellten u. von TIEMANN aufgenommenen Wiener Grenzwerten, anstatt hierfür die Art des W. u. seiner Beförderung (Kessel-, Röhrenbrunnen) die Beschaffenheit des Bodens u. dgl. m. in Betracht zu ziehen. Ihr Gutachten über die bakteriolog. Beschaffenheit ist wertlos, weil das W. vom 4. bis 6. November unterwegs war, u. jeder Bakteriologe weifs, dafs schon in kurzer Zeit grofse Veränderungen im W. hinsichtlich der Bakterienzahl vor sich gehen. Wenn nun gar die Vff. es wagen, für den hohen Keimgehalt des W. eine Korrektion wegen des langen Transportes anzubringen, so mufs auch dieses Vorgehen als durchaus falsch bezeichnet werden, weil die einzelnen Wässer sich auch hierin verschieden verhalten müssen, u. niemals die Vermehrung der Bakterien proportional der Zeit vor sich geht. Es ist sogar nachgewiesen worden, dafs beim Stehen des W. zunächst eine Zunahme u. dann eine Abnahme der entwickelungsfähigen Keime stattfinden könne. Ich gestatte mir, die Vff. auf die Arbeit von FRAENKEL (**89.** I. 730) über den Keimgehalt des Grundwassers aufmerksam zu machen, aus der sie ersehen können, dafs man auch nach der Art des Brunnens sein Urteil richten müsse. Bei der Beurteilung von W. mufs man nicht ein einheitliches Schema befolgen, sondern individualisieren nach der Wasser- u. Bodenart etc. Für manche Wässer, wie Tiefbrunnenwässer durch Rohrbrunnen gehoben, giebt die bakteriol. Unters. kein Kriterium ab, hier wird uns die chem. Analyse Aufschlufs geben, wie beschaffen der Boden ist, aus welcher das W. stammt. — Als Kuriosum sei noch angeführt, dafs die Vff. die Oxydierbarkeit bis auf die 7 Dezimale: 0,055 0229 Tle. $KMnO_4$ in 100 000 W. berechnet haben, d. Ref.] (Sep. ZNH. 1890. Jan. Wien.) PROSKAUER.

**W. Vignal**, *Beitrag zur Kenntnis der Schizomyceten. Der Bacillus mesentericus vulgatus.* In der vorliegenden, 200 Seiten starken Monographie wird eingehend der Kartoffelbacillus, dessen Verbreitung im W., in der Luft, im Verdauungssysteme, sowie auf sich zersetzenden org. Subst., ferner seine morpholog., biolog. u. kulturellen Eigenschaften besprochen. Sodann wird Vf. der Einflufs, welchen Wärme sowie anti-

septische Mittel auf den Kartoffelbacillus ausüben und die Veränderungen, welche in Eiweifssubstanzen, Gelatine, Caseïn, Zucker, Stärkemehl u. Pflanzenstoffen herbeigeführt werden, dargethan. (Paris. 1889; CBk. **7**. 61—62.) PROSKAUER.

**Bliesener**, *Zum Nachweis des Tuberkelbacillus*. Die lufttrocken gewordenen u. dreimal durch die Flamme gezogenen Deckgläschen mit der Sputumprobe werden, die Präparatseite nach oben, auf ein Stückchen Blech gelegt, darauf 5—6 Tropfen des bekannten ZIEHL'schen Carbolfuchsins gebracht, erwärmt, bis die ersten Blasen aufsteigen, nach 1 Minute langem Warten mit W. abgespült u. gegengefärbt. Letzteres geschieht in einer Lsg. von 1,5 Methylenblau, 100 aq. dest. u. 25 Schwefelsäure, auf welcher die Deckgläschen schwimmen. Dann wird abgespült u. untersucht. Kombiniert mit dem BIEDERT'schen Einengungsverfahren (K. der Sputa mit W. u. einigen Tropfen Natronlauge und Absetzenlassen im Becherglase) hat sich diese Färbung besser bewährt, als alle bisher beschriebenen Methoden. (D. Milit.-Ärztl. Z. **18**. 406—9.; CBk. **7**. 72—73.) PROSKAUER.

**S. Kitasato** u. **Th. Weyl**, *Zur Kenntnis der Anaëroben*. Vff. haben versucht, durch Zusatz von stark reduzierenden Mitteln die Züchtung der Anaëroben im offenen Gefäfse u. auf flüssigem Nährboden zu bewirken. Hydroxylaminchlorhydrat *wirkte*, schon bei 0,05% zu Agar gesetzt, entwickelungshemmend auf Tetanus, Rauschbrand u. malignes Ödem ein; von den drei Dioxyphenolen hat das Brenzcatechin, zu 0,1% dem Agar zugesetzt, auf die drei genannten Anaëroben sicher einen wachstumsbegünstigenden Einfluſs; in gleicher Weise wirkt, Eikonogen ($C_{10}H_5OH.NH_2.SO_3Na$); das Phenylhydrazinchlorhydrat wirkt bei 0,05% wachstumsschädigend. Gegen Chinon waren Tetanus u. Rauschbrand unempfindlicher, als malignes Ödem; vielleicht wirkt das Chinon durch seinen Übergang in Hydrochinon. Acetaldehyd, Benzaldehyd erwiesen sich für die Anaëroben als starke Gifte; dagegen kann die Anwendung von 0,3 bis 0,5% Natriumformiat als Zusatz zur Nähragar für die drei genannten Anaëroben empfohlen werden.

In den Kulturen, welche mit den erwähnten Stoffen versetzt waren, erschienen die obersten, der Atmosphäre nächsten Schichten dunkel gefärbt; bis zum Beginne dieser Zone wuchsen die Kolonien. Die Färbung ist durch Sauerstoffabsorption bedingt, wo diese beendet ist, können die Anaëroben leben. — Beim Wachstume einer mit indigosulfosaurem Natron gefärbten Anaërobenkultur bleibt nur die oberste Schicht schön indigoblau, die unteren Schichten werden gelb bis braun; es beruht letzteres auf einem Reduktionsprozesse. Die Verb. erleichtert also nicht nur die Kultur gewisser Anaëroben, sondern kann auch als Index für die durch Bakterien hervorgebrachte Reduktionsprozesse dienen. Cholera- u. Typhusbacillen entfärben die Indigosulfosäure nur in geringen, bezw. kaum nachweisbarem Umfange, Milzbrand rief dagegen keine Entfärbung hervor. (ZH. **8**. 41—47. Berlin. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

**S. Kitasato**, *Über das Wachstum des Rauschbrandbacillus in festen Nährsubstraten*. (Nachtrag zur Abhandlung: Über den Rauschbrandbacillus u. sein Kulturverfahren. **89**. I. 752.) Dem Vf. ist es gelungen, den Rauschbrandbacillus in festen Nährböden in einer Wasserstoffatmosphäre zu kultivieren. Die Bacillen behalten in festen Nährböden fortdauernd ihre Virulenz bei. In Stichkulturen fangen sie bei 20—25° nach 2—3 Tagen ihr Wachstum an, verflüssigen langsam die Gelatine unter Gasbild. u. kommen mit der Zeit bis zur Oberfläche der Gelatine. In Agarstichkultur ist ein eigentümlich säuerlicher, penetranter Geruch bemerkbar. Bei Brüttemperatur bilden sie rasch Sporen. Letztere sind oval, an der einen Längsseite etwas abgeflacht, dicker als der Bacillenfaden und liegen nahezu in der Mitte des Bacillus, so daſs dieser spindelförmig aussieht. Während die Bacillen eine deutliche Eigenbewegung besitzen, sind die sporenhaltigen Bacillen unbeweglich. Die Sporen sind sehr lange selbst im trocknen Zustande lebensfähig u. werden im strömenden Dampfe nach fünf Minuten abgetötet. Die echten Rauschbrandsporen bilden sich

erst im Tierkörper, wenn das Tier bereits tot ist, und dann erst nach Verlauf von 24—48 Stdn. Die im Bacillus enthaltenen, durch die gewöhnlichen Methoden leicht färbbaren, glänzenden, unregelmäfsigen Körperchen sind weder Sporen, noch irgend welche Dauerformen, wie METSCHNIKOFF angiebt; die echten Sporen sind nach ZIEHL, aber nicht nach GRAM färbbar. (ZH. 8. 55—61. Berlin. Hyg. Inst.) PROSK.

**Max Holz**, *Experimentelle Untersuchungen über den Nachweis der Typhusbacillen.* Die Methode CHANTEMESSE und WIDAL, nach der eine Isolierung der Typhuskeime von den anderen Bakterien auf einer 0,25% Carbolsäure enthaltenden Nährgelatine möglich sein soll, ist nicht zuverlässig, da die Typhusbacillen im günstigsten Falle nur in einer 0,1% Carbolsäure enthaltenden Gelatine wachsen. In einer solchen gedeihen aber auch andere Mikroorganismen. THOINOT empfiehlt, die Carbolsäure direkt dem zu unters. W. hinzuzufügen; jedoch sind dessen Angaben zu wenig präzisiert. In Gelatine mit Jodtrichlorid werden Typhusbacillen bei Anwendung des Plattenverfahrens bei einem Zusatze von 0,05% sehr stark in ihrer Entwickelung behindert, während zahlreiche andere Bakterien darin zu kräftiger Entwickelung gelangen. In einer aus dem frisch ausgepreſsten Saft roher Kartoffeln hergestellten sauren Gelatine, von der 10 g 2,4—3,2 ccm $^1/_{10}$ Normalnatronlauge zur Sättigung gebrauchen, wachsen Typhusbacillen in ganz charakteristischer Weise, so daſs sie von den Ansiedelungen aller anderen Mikroorganismen, besonders auch von denjenigen der wie Typhus ähnlich wachsenden Bacillen leicht zu unterscheiden sind. Eine groſse Zahl der in Schmutz und W. vorkommenden Bakterien wächst in der Kartoffelgelatine nicht; einzelne die gewöhnliche Nährgelatine verflüssigende Ansiedelungen kommen in der Kartoffelgelatine verhältnismäſsig spät zur Entwickelung, so daſs die aus Kartoffelgelatine hergestellten Platten immerhin 3—4 Tage länger beobachtet werden können, wie die aus gewöhnlicher Nährgelatine bereiteten. Kräftig entwickeln sich in der Kartoffelgelatine Schimmelpilze u. Hefen. Ein Zusatz von 0,05% Carbolsäure zur Kartoffelgelatine behindert das Wachstum der Schimmelpilze ganz erheblich, ebenso auch dasjenige der die Kartoffelgelatine verflüssigenden Bakterienarten, während die Entwickelung der Typhusbacillen nur um einen Tag verzögert wird. Der Nachweis von Typhusbacillen in Erde- und Schmutzproben gelingt am besten bei Aussaat einer wss. Aufschüttelung dieser in Kartoffelgelatine mit 0,05% Carbolsäurezusatz. In zwei stark bakterienhaltigen Wässern gelang die Erkennung von Typhusbacillen nach Zusatz von 0,25 g Carbolsäure zu 100 ccm des W. (THOINOT) und Aussaat von 0,5—1 ccm des drei Stunden mit dem Carbolzusatz bei Zimmertemperatur gestandenen W. in Kartoffelgelatine. Die Anwendung der nach NOEGGERATH gefärbten Bouillon (**87**. 1553), zumal wenn diese schwach sauer und von ebenso gefärbter Milch, ist als ein wertvolles differentialdiagnostisches Hilfsmittel zwischen Typhus und typhusähnlich wachsenden Bacillen anzusehen, doch muss stets eine unzweifelhafte Reinkultur echter Typhusbacillen zum Vergleich herangezogen werden. Die Typhusbacillen sind im stande, sich auch in stark mit anderen Organismen verunreinigten Wässern länger zu halten, wie man bisher annahm. (ZH. 8. 143—78. Februar. [Juli. 89.] Greifswald. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

**S. Kitasato**, *Untersuchungen über die Sporenbildung der Milzbrandbacillen in verschiedenen Bodentiefen.* Das Herzblut von an Milzbrand gestorbenen Mäusen, welches frei von Sporen ist, wurde auf Agar oder Gelatine übergeimpft und in verschiedener Tiefe (1—$3^1/_2$ m) 2—3 Wochen lang aufbewahrt. In $^1/_2$—1 m Tiefe bildeten die Milzbrandbacillen in den Monaten Juli bis August, in $1^1/_2$ m Tiefe nur einmal im ganzen Jahre (im Juli), wenn auch kümmerlich, Sporen, in 2 m Tiefe gediehen, ohne Spuren zu bilden, die Milzbrandbacillen nur noch ausnahmsweise (im Juli), und in 3 m Tiefe fand überhaupt ein Wachstum nicht mehr statt. Ferner blieben sie überhaupt in den Bodenschichten in der Entwickelung deutlich zurück und zeigten sich bei der mkr. Unters. nur teilweise färbbar, waren also vermutlich

degeneriert. Aus den Verss. geht in Übereinstimmung mit den bisherigen Erfahrungen aufserdem noch hervor, dafs das Wachstum und die Sporenbildung der Milzbrandbacillen von der Temperatur abhängig ist. Wenn dieselbe über 14° steigt, so fangen sie zu wachsen an, wenngleich spärlich, und bei 15° beginnt eine kümmerliche Sporenbildung. Einige der Kulturen waren schon nach zwei-, andere erst nach dreiwöchentlichem Aufenthalte im Boden abgestorben: über 4 Wochen aber blieben die Bacillen in demselben nicht am Leben. Wurde das milzbrandhaltige Herzblut mit Fäulnisbakterien vermischt auf Nährböden übertragen und im Juni bis August in $^1/_2$—1 m Tiefe aufbewahrt, so waren die Milzbrandbacillen schon nach einer Woche getötet. (ZH. 8. 198—200. Berlin. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

**A. B. Griffiths**, *Über ein neues Ptomain aus den Kulturen von Bakterium Allii.* Vf. hat auf verfaulten Zwiebeln ein neues Mikrob entdeckt, welches zu den chromogenen Mikroben gehört. Es erzeugt auf der Oberfläche von faulenden Zwiebeln und von Gelatine einen grünen Farbstoff, welcher sich in A. l. Das Absorptionsspektrum dieses Farbstoffes besteht in einem dunklen Bande, welches Violett und Blau bis zur FRAUNHOFER'schen Linie F hinwegnimmt, einem Band im Grün und einem Band im Gelb, genau auf D. Das fragliche Mikrob verwandelt Harnstoff nicht in Ammoniak (zum Unterschied von dem ähnlichen Bacillus von HERAEUS), zers. aber Eiweifssubstanzen unter Bildung eines Ptomains neben anderen Prodd. Letzteres ist ein fester, weifser, krystallisierender Körper, l. in h. W., A., Ä. und Chlf., sehr zerfliefslich und nach Weifsdorn riechend, namentlich wenn man ihn erhitzt. Mit allen Alkaloidreagenzien entstehen Ndd., mit Platinchlorid erhält man das Salz $(C_{10}H_{17}N.HCl)_2PtCl_4$, womit auch die Zus. der freien Base in Übereinstimmung steht. Vorderhand ist es noch nicht sicher, zu welcher Reihe das neue Ptomain gehört, wahrscheinlich ist es ein *Hydrocoridin*. (Cr. **110**. 416—18. [24/2.*].) SACHSSE.

**C. Gessard**, *Über chromogene Funktionen des Bacillus pyocyanicus.* Dieser Bacillus entwickelt in seinem gewöhnlichen Nährmittel, in Rindsbouillon, einen blaugrünen Farbstoff mit Fluoreszenzerscheinung. Beim Schütteln einer solchen Kultur mit Chlf., erhält man letzteres schön blau gefärbt, während die darüber stehende Fl. grünlich fluoresziert. Man kann diese Erscheinung durch die Existenz eines zweiten grünen Farbstoffes erklären, und in der That läfst sich dieselbe beweisen, wenn man das Mikrob auf Eieralbumin kultiviert. Es entwickelt sich dabei mit Ausschlufs des blauen Pyocyanins eine grünliche Fluoreszenz, ohne dafs der Bacillus die Fähigkeit, den blauen Farbstoff zu erzeugen, verlöre, wenn man ihn auf ein passendes Nährmittel zurückbringt. Umgekehrt entsteht in peptonisiertem Albumin oder dem Pepton des Handels in einer langen Reihe von Kulturen nur der blaue Farbstoff ohne den grünen. Zwei andere Bacillen, nämlich B. fluorescens liquefaciens und B. fluorescens putidus, können ein ähnliches Pigment erzeugen. Auch für diese beiden Bacillen läfst sich eine ähnliche Abhängigkeit dieser Funktion von dem Nährsubstrat feststellen. Sie zeigt sich in Eiweifs und in Bouillon, verschwindet aber in Peptonlösung. Die chromogene Funktion des B. pyocyanicus ist also mit dem Mittel veränderlich. Eine leichte Modifikation in der chemischen Konstitution desselben, wie z. B. die Peptonisation, drückt sich in tiefen Veränderungen der Farbe aus. (Cr. **110**. 418 bis 420. [24/2.*].) SACHSSE.

## Medizinische Chemie.

**Hermann Sonntag**, *Über die Bedeutung des Ozons als Desinfizions.* Vf. stellte fest, dafs eine Luft, welche im Liter etwa 1 mg Ozon (= 0,05 Vol.%) enthielt, weder die Sporen, noch die vegetativen Formen des Milzbrandbacillus selbst unter den günstigsten Umständen zu vernichten im stande war. Selbst bei 24stündigem

Verweilen der Bakterien in einer trockenen Sauerstoffatmosphäre, welche im Liter 4,1 mg (= 0,19 Vol.%) Ozon enthielt, hatte letzteres einen zweifellosen Einfluſs auf die Entwickelungsfähigkeit und die Virulenz der geprüften Bakterienarten (Milzbrandsporen und Bacillen, Pneumoniebacillus (FRIEDLÄNDER), Staphylok. pyog. alb., Bac. crassus sputigenus, Bac. muriseptic., Gartenerde) noch nicht auszuüben vermocht. Ggw. von Feuchtigkeit in einer 3 mg (= 0,14 Vol.%) $O_3$ im Liter enthaltenden Atmosphäre, lieſs die Bakterien augenscheinlich ganz unbehelligt; ein Ozongehalt von anfänglich 13,53 mg (und nach Einw. auf die unter den Glasglocken neben den Mikroben ihm ausgesetzten organischen Stoffen noch von 5,83 mg) im Liter stellt offenbar nach den Versuchsergebnissen denjenigen Konzentrationsgrad des Ozons dar, bei welchem eine bakterientötende Wirkung des letzteren eben sich zu zeigen beginnt, ohne jedoch schon sicher in jedem Falle einzutreten. Somit dürfte über die Bemühungen, welche dahin gehen, die schädigende Wirkung des gasförmigen Ozons auf pathogene Bakterien für die Therapie oder für prophylaktische Desinfektion zu verwerten, ohne weiteres der Stab zu brechen sein.

Die Unters. über das LENDER'sche Ozonwasser ergab für eine stärkere Lsg. 2,013 dg und für eine schwächere Lsg. 0,5517 dg Ozon im Liter (entsprechend 9,38 und 2,57 Vol.%). Beide geprüfte Sorten Ozonwasser würden hiernach nur etwa den vierten Teil der vom Fabrikanten angegebenen Ozonmenge (7,5 dg, bez. 2,5 dg im Liter) enthalten haben. Die Bestimmung wurde durch Titrieren des aus KJ freigemachten Jods mit $^1/_{100}$ N-Thiosulfatlösung ausgeführt. Vf. vermutet, daſs neben dem Ozon noch andere Körper, wie Chlor und unterchlorige Säure, im Ozonwasser vorhanden waren. Die LENDER'schen Lsgg. hatten nach 24stündiger Einw. in verschiedener Konzentration die bei den Verss. angewandten Bakterienarten getötet; es bleibt dabei jedoch fraglich, in wie weit diese Leistung auf Rechnung des Ozons zu setzen ist oder durch HClO und dgl. bewirkt war. (ZH. **8**. 95—136. Göttingen. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

**Marpmann**, *Sauerstoff und Ozon in der Therapie und ihre Bereitung in der Apotheke.* Als Quelle für den Sauerstoff bei Inhalationen würde sich $BaO_2$ empfehlen, das leicht herzustellen ist und Sauerstoff leicht abgiebt. Für die Darst. des Ozons ist diejenige auf elektrischem Wege nicht zu empfehlen, weil bei Ggw. von N sich N-Verbb. bilden; man müſste also N-freien O anwenden. Kaliumpermanganat und $H_2SO_4$ liefert kein Ozon, sondern die roten Dämpfe der Übermangansäure; das LENDER'sche Ozonpulver, aus $MnO_2$, $KMnO_4$ u. Oxalsäure bestehend, entwickelt, mit W. übergossen, zwar Ozongeruch, aber zum Inhalieren ist das entwickelte Gas wegen der Anwesenheit von $CO_2$ nicht zu benutzen. Als Darst. empfiehlt Vf., $BaO_2$ mit 10% $K_2Cr_2O_7$ und Schwefelsäure zu mischen. Das entwickelte Gas kann direkt auf die erkrankten Körperteile geleitet werden. Der schon im vor. Jahre vom Vf. konstruierte Inhalationsapparat (**89**. II. 599) könne auch für die Sauerstoffinhalation benutzt werden. (Vgl. hierzu SONNTAG, obiges Ref.) (PCH. **31**. 95—99. 20/2.) PROSKAUER.

**Georg Groddeck**, *Über das Hydroxylamin und seine Verwendung in der Therapie der Hautkrankheiten.* Das Hydroxylamin ist in einer Verd. von 1 : 1000 so gut wie unwirksam, in 2—5‰ Lsg. bedingt es unter Umständen Reizerscheinungen, erweist sich aber als sehr wenig wirksam; in 1%iger Lsg. wirkt es fast stets reizend bei längerer Anwendung, einzelne Krankheitsfälle vermag es auch in dieser Konz. nicht zu bessern, bei anderen wirkt es allerdings, aber langsamer als Chrysarobin und Pyrogallussäure. Das $NH_2(OH)$ eignet sich nicht für die Privatpraxis, weil eine Überwachung der Patienten wegen der Intoxikationsgefahr und der eintretenden Entzündungen nötig ist, es bringt die Gefahr mit sich, Ekzeme und Dermatitiden hervorzurufen, die länger dauern als die Krankheit, gegen die es gebraucht wurde. (MDr. 10. 162—73. 15/2. Berlin.) PROSKAUER.

**van Ermengem**, *Experimentelle Untersuchungen über das Creolin.* — I. *Antiseptische und sporentötende Wirkung.* Vf. hält das Creolin für ein Antiseptikum ersten Ranges, welches der Carbolsäure überlegen und an desinfizierender Kraft nur dem Sublimat vergleichbar sei. Wenn auch seine Wirkung, wie sich dies bei Typhusstühlen und Eiter ergab, durch die Ggw. seröser und eiweifsreicher Fll. etwas beeinträchtigt werde, so seien doch seine 5%igen Lsgg. durchaus zuverlässig und namentlich für die Chirurgie wertvoll. Auch die sporentötende Wirkung sei derjenigen der mit Säuren versetzten Carbolsäure durchaus gleichwertig. (Bull. Acad. royal. Med. Belgique [4.] **3**. Nr. 1; CBk. **7**. 75—76.) PROSKAUER.

**Otto Mugdan**, *Giftigkeit des Creolins.* Vf. hat auf Anregung von SALKOWSKI an Kaninchen und Hunden Verss. angestellt, wie weit Creolin vom Magen aus giftig wirken könne, und in welcher Weise es den Stoffwechsel beeinflusse. 10 g Creolin oder fortgesetzte Gaben von 5 g töten ein Kaninchen sicher. Die giftige Eigenschaft desselben beruht nicht nur auf seinem Gehalte an Carbolsäure, sondern vielmehr auf einem Zusammenwirken der in ihm enthaltenen KW-stoffe., Carbolsäure und höherem Kresole. Bei Hunden stellte sich schon nach Einnahme von 5 g Erbrechen ein, es wird daher wahrscheinlich unmöglich sein, Hunde vom Magen aus mit Creolin zu vergiften, weil sie sich des schwer resorbierbaren Giftes sehr schnell entledigen. Tägliche Dosen von 2—3 g Creolin beeinflussen den Eiweifszerfall beim Hunde in keinerlei Weise. Carbolsäure ist hiernach nur in minimalster Menge im Harne aufzufinden. Der Indicangehalt des Harnes sinkt bis fast zum Verschwinden, als sicheres Zeichen der Herabsetzung der Darmfäulnis. Die Ätherschwefelsäuren nehmen bedeutend zu. (Cm. 1890. 113—14. 15/2. [Jan.] Berlin.) SACHSSE.

**E. Gley**, *Lokalanästhesierende Wirkung des Ouabains und des Strophantins Arnaud's.* Ouabain ist ein krystallinisches Glykosid, welches ARNAUD aus dem Holze einer afrikanischen Apocynee, die den Somalis zur Bereitung von Pfeilgiften dient, dargestellt hat. Schon früher (**88**. 1182) hatte Vf. mitgeteilt, dafs dasselbe als Herzgift dem Strophantin nahesteht, aber 3—4 mal giftiger ist. Beide Substanzen erzeugen schon in sehr grofser Verd. lokale Anästhesie ohne unangenehme Nebenwirkungen. 3—4 Tropfen einer Lsg. 1:1000 genügen, um bei Kaninchen in 5—10 Minuten die Cornea unempfindlich zu machen. Die Wirkung dauert 2—3 Stdn., ist von Myosis begleitet, welche später eintritt und früher endet als die Anästhesie. (Cr. Soc. Biol. 1889. 9/11; FM. **8**. 93—94. 1/2.) PROSKAUER.

**Kastner**, *Experimentelle Beiträge zur Infektiosität des Fleisches perlsüchtiger Rinder.* 16 Meerschweinchen, denen Fleischsaft von 12 an Perlsucht erkrankten Rindern in die Bauchhöhle gespritzt wurde, waren auch nach zwei Monaten frei von Tuberkulose. Es scheint demnach eine besondere Infektionsgefahr durch Muskelfleisch perlsüchtiger Rinder, wenn die Tuberkulose nicht Knoten im Muskelfleische selbst erzeugt hat, was jedoch selten der Fall ist, nicht zu bestehen. Trotz dieses Befundes ist BOLLINGER doch nicht für unbedingte Zulassung des Fleisches perlsüchtiger Tiere, auch wenn es keine Perlknoten enthält, da die bisherigen Verss. nicht zahlreich genug seien. (Diss. München. 1889; FM. **8**. 152—53. 15/2. Pathol. Inst.) PROSK.

**Fritz Steinheil**, *Über die Infektiosität des Fleisches bei Tuberkulose.* Der Muskelsaft der Phthisiker hat sich als virulent erwiesen, während nach KASTNER's Verss. das Fleisch perlsüchtiger Rinder, wenn es frei von Perlknoten ist, keine Keime zu enthalten scheint. Vf. stellte seine Verss. so an, dafs er etwa 200 g der Psoasmuskulatur auspreſste und von 20 ccm des erhaltenen Saftes nach sorgfältiger Desinfektion der Bauchwand 1 ccm mit steriler PRAVAZ'scher Spritze Meerschweinchen in die Bauchhöhle spritzte. Das Impfmaterial stammte von Fällen schwerer Tuberkulose. Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs bei hochgradiger Erkrankung an Perlsucht die Virulenz des frischen Fleisches sich ebenfalls steigern könne. (Diss. München. 1889; FM. **8**. 153. 15/2. Pathol. Inst.) PROSKAUER.

**Hirschberger**, *Experimentelle Beiträge zur Infektiosität der Milch tuberkulöser Kühe.* Anstatt Fütterungsversuche auszuführen, injicierte Vf. Milch tuberkulöser Kühe in die Bauchhöhle von Meerschweinchen. Die Milch wurde teils dem Euter geschlachteter Tiere mit PRAVAZ'scher Spritze entnommen, teils durch Melken in sterile Gefäfse erhalten. Unter 20 Verss. konnten nur einmal Tuberkelbacillen in der Milch gefunden werden, und doch war in noch 10 anderen Fällen, also 11 mal unter 20, die Milch virulent. Dies erklärt sich wohl daraus, dafs die Milch Sporen enthielt, oder dafs nur wenig Bacillen vorhanden waren. Wo letztere nachgewiesen werden konnten, war auch das Euter tuberkulös erkrankt. Die Gefahr der Infektion durch Milch perlsüchtiger Kühe ist also eine sehr grofse. Die Milch ist auch in geringgradigen Fällen, bei lokalisierter Tuberkulose, infektiös; die Möglichkeit einer Infektion steigt aber mit der Ausbreitung der Tuberkulose, besonders bei miterkranktem Euter. Ungekochte Milch sollte darum nur dann genossen werden, wenn die Garantie gegeben ist, dafs sie von einem gesunden Tiere herrührt. Wegen der Latenz der Perlsucht ist diese jedoch nicht sicher, festzustellen, und es sollte darum nur gekochte Milch genossen werden, denn durch das Kochen wird die Milch unschädlich. Die Infektion wird selbstverständlich begünstigt durch individuelle Disposition und durch die Menge und Energie der eingeführten Keime. Virulente Milch wird bei Verdünnungen von 1 : 40 und 1 : 50 wirkungslos. (Diss. München. 1889; FM. 8. 153—54. 15/2. Pathol. Inst.)

PROSKAUER.

**Bollinger**, *Über den Einfluſs der Verdünnung auf die Wirksamkeit des tuberkulösen Giftes.* Vf. berichtet über die auf seine Veranlassung ausgeführten Verss. GEBHARDT's. Wie bereits HIRSCHBERGER (s. voriges Ref.) nachgewiesen hat, nimmt die Infektiosität tuberkulöser Milch bei der Verd. mit dieser ab. Darum ist die Sammelmilch mehrerer Kühe der Milch von einer Kuh vorzuziehen. Bacillenhaltiges Sputum der Phthisiker ist, verglichen mit der Milch tuberkulöser Kühe, sehr infektiös und noch bei einer Verd. von 1 : 100 000 virulent. Der Infektionsmodus (subkutan, intraperitoneale Impfung, Inhalation) scheint dabei irrelevant zu sein. Fütterung von 2 ccm tuberkulösem Sputum in einer Verd. von 1 : 8 gab kein positives Resultat. Reinkulturen von Tuberkelbacillen in einer Verd. von 1 : 400 000 (1 ccm subkutan) und inhaliert (0,5 ccm in Glycerin-Agarkultur) lieferten positive Resultate. Die Zahl der in 1 ccm unverd. Sputum vorhandenen Bacillen beträgt 81—960 000. Für die Aufnahme und Vermehrung des Virus ist das subkutane Bindegewebe, Peritoneum und Lungen ziemlich gleichmäfsig disponiert, der Darmtrakt dagegen ist widerstandsfähiger. Für die individuelle Disposition spricht, dafs bei intraperitonealer Impfung von 1 ccm verd. Reinkultur (1 : 200 000) das Versuchstier gesund blieb, während eine stärkere Verd. (1 : 400 000) in derselben Menge bei einem anderen Tiere sich wirksam erwies. (Münchner Med. Zeitschr. 1889. Nr. 43; FM. 8. 155—56. 15/2. München. Pathol. Inst.)

PROSKAUER.

**A. B. Griffiths**, *Ein aus Urin in einem Fall infektiöser Krankheit (Bräune) ausgezogenes Ptomain.* Der Urin eines Bräunepatienten, dessen Nieren angegriffen waren, wurde alk. gemacht und mit Ä. extrahiert; aus der äth. Lsg. wurde durch Schütteln mit Weinsäurelösung das Alkaloid in die untere Schicht gebracht, und aus dieser wurde es, nachdem die Lsg. alk. gemacht worden war, durch Ä. wieder ausgezogen. Der Ä. hinterliefs einen Rückstand, aus dem ein Alkaloid der Zus. $C_6H_{18}N_2O_2$ dargestellt werden konnte. Dasselbe bildet weifse prismatische Nadeln, l. in W., Ä. und Chlf., hat neutrale Rk. und bitteren Geschmack, bildet mit Phosphormolybdänsäure und Phosphorwolframsäure goldgelbe, bezw. weifse Ndd., mit Jodkaliumquecksilberjodid einen hellgelben, mit Jod einen braunen Nd. und geht krystallinische Verbb. mit HCl und Platinchlorid ein. Beim Kochen mit HgO entsteht Kreatin (Methylglykocyamin, $C_4H_9N_3O_2$), später Methylguanidin und Oxalsäure. Vf. hält das

Alkaloid für Propylglykocyamin der Konstitution $HN{=}C{<}^{NH_2}_{N(C_3H_7)CH_2.CO_2H}$ Das Alkaloid ist giftig und rief bei einer Katze Erregung, Krämpfe und den Tod hervor. Im normalen Urin wird das Alkaloid nicht gefunden. (ChN. **61**. 87—88.) BODL.

**Maximilian Jolles,** *Zur Ätiologie der Influenza.* Vf. hat im Sputum von Influenzakranken einen Bacillus, welcher dem FRIEDLÄNDER'schen Pneumoniebacillus ähnelt, gefunden. Derselbe Bacillus wurde auch im Harne beobachtet, aufserdem im W. der Wiener Hochquellenleitung. Die Bacillen sind mit einer Kapsel umgeben und unterscheiden sich von dem FRAENKEL-WEICHSELBAUM'schen durch ein vorzügliches Wachstum auf Gelatine, sowie von dem PASSET'schen Pseudo-Pneumokokkus durch eine starke Gasbildung auf Gelatine, sowie auf Kartoffeln. Ob er mit dem FRIEDLÄNDER'schen Bacillus identisch ist, war dem Vf. noch nicht möglich festzustellen. (Sep. Allg. Wien. Med. Ztg. **35**. [1890.].) PROSKAUER.

**Cyrus Edson,** *Das Typhusgift.* Vf. konnte in zwölf amerikanischen Städten als Ursache des Ausbruches von Typhus die stattgehabte Verunreinigung des W. nachweisen. Derselbe bringt Beispiele, in welchen die Verbreitung der Krankheit stets durch Verunreinigung der Verbrauchswasser mit Typhusdejektionen, in ähnlicher Weise auch des Eises, der Milch und des Fleisches oder durch digitale Übertragung konstatiert werden konnte. (New-York. med. Rec. **35**. Nr. 9; CBk. **7**. 93—94.) PROSK.

**F. Plehn,** *Beitrag zur Lehre von der Malariainfektion.* Vf. hat im Blute von Malariakranken vor der Chininbehandlung sichel- und spindelförmige Bildungen beobachtet, welche zu den „Plasmodien" gehören und auf Chinin prompt reagieren. Ob es sich hier um Schleimpilze oder Sporozoen handelt, ist noch nicht zu entscheiden. (ZH. **8**. 78—89. Berlin. Städt. Krankenhaus Moabit.) PROSKAUER.

**Hans Buchner** und **Fr. Voit,** *Untersuchungen über die bakterienfeindlichen Wirkungen des Blutes und Blutserums.* I. *Vorbemerkungen* von HANS BUCHNER. In den Vorbemerkungen behandelt Vf. u. a. die Frage, ob im Innern des lebenden Organismus die Bedingungen für die Existenz, Vermehrung und Wirksamkeit der Infektionserreger die nämlichen seien, wie aufserhalb desselben in einem toten Substrat von gleicher chemischer Beschaffenheit, oder ob etwa besondere Bedingungen irgend welcher Art dort wirksam sein möchten. Hierfür berücksichtigt Vf. die Arbeiten von NÄGELI, NUTALL, NISSEN, BEHRING, METSCHNIKOFF u. a. Im Anhang hierzu werden allgemeine Bemerkungen über die in folgender Arbeit benutzten Methoden, wie die Gewinnung reinen Serums, Aussaat und Zählung der Bakterien mitgeteilt.

II. *Über den bakterientötenden Einfluſs des Blutes,* von BUCHNER und VOIT. Das defibrinierte Blut von Kaninchen und Hunden übt bei Körpertemperatur eine stark tötende Wirk. auf Typhusbacillen und Choleravibrionen, weniger stark tötend auf Milzbrand- und Schweinerotlauf-Bacillen, und noch weniger auf den Bac. pyocyaneus aus. Die tötende Wirk. zeigt sich, unter sonst gleichen Verhältnissen, von der Aussatgröſse abhängig, da bei groſser Aussat dieselbe viel rascher erlischt. Vorgängige Injektion von Erysipelkulturen in den Kaninchenkreislauf vermindert keinesfalls die tötende Wirk. des 24 Stdn. nachher entzogenen Blutes, sondern scheint dieselbe eher zu erhöhen. Auch das Vollblut besitzt bakterientötende Fähigkeit, ebenso Peptonblut vom Hunde und intravaskuläres Blut. Dieselbe muſs daher als eine Eigenschaft des lebenden, innerhalb des Gefäſssystemes kreisenden Blutes und nicht als eine bloſse Absterbeerscheinung betrachtet werden. Die Wirksamkeit erlischt bei längerem Verweilen des Blutes aufserhalb des Körpers allmählich, doch konnte dieselbe in einem Falle bei 20 Tage altem, an kühlem Orte aufbewahrtem Blute noch nachgewiesen werden. Sofort wird die bakterientötende Wirksamkeit des Blutes zerstört durch einstündiges Erwärmen auf 55° oder durch Gefrieren u. Wiederauftauen des Blutes. Der schädigende Einfluſs des Blutes auf Bakterien kann nicht

als bloſse Konzentrationswirkung gedeutet werden, da nur bei krystall., aber nicht bei kolloiden Substanzen ein derartiger Einfluſs der höheren Konzentration auf Bakterien besteht. (AH. 10. 85—120. München. Hyg. Stat. am Operationskurs.) PROSK.

**F. Löffler**, *Der gegenwärtige Stand der Frage nach der Entstehung der Diphtherie.* Der vom Vf. als Diphteriebacillus bezeichnete Mikroorganismus ist bisher von vielen Forschern in jedem Falle typischer Diphtherie aufgefunden worden, derselbe ist auch im Hinblick auf seine pathogenen Eigenschaften Tieren gegenüber als das ätiologische Moment der Krankheit anzusehen. Die Bacillen erzeugen ein Enzym, welches giftig wirkt, ähnlich den Jequiritysamen. Zerhacktes Fleisch wurde sterilisiert, mit Diphteriebacillen besäet und bei 37° C. aufgestellt. Nach 4—5 Tagen wurde, sobald sich durch Kontrollverss. die Reinkultur ergeben hatte, mit Glycerin ausgezogen, der Auszug mit A. gefällt, der Nd. filtriert, mit A. ausgewaschen, sorgfältig getrocknet und in wenig W. gel. Die Lsg. wurde von neuem mit A. gefällt, $CO_2$ durchgeleitet und der weiſse Nd. nach dem Waschen mit A. und Trocknen in wss. Lsg. zu Tierverss. verwendet, welche die oben erwähnte Wirk. ausübte. Auſserdem ist es auch ROUX und YERSIN gelungen, mit Diphtheriekulturen stark giftige Ndd. zu isolieren. Das Diphtheritisgift fand sich auch im Harn und in Extrakten der Organe von Diphtheritisleichen. Sonnenlicht und Luftzutritt verminderten, Eindampfen zerstörte die Giftigkeit der Extrakte.

Durch fraktionierte Fällung des in A. unl., in W. l. Giftes mit $CaCl_2$ konnten die beiden Genannten aus älteren Bouillonkulturen, welche nicht mehr sauer, sondern bereits wieder alkal. reagierten, das Gift mechanisch mit niederreiſsen. $^4/_{10}$ mg der Substanz genügte zur Tötung von acht Meerschweinchen u. zwei Kaninchen. Der $CaCl_2$-Nd. konnte, ohne seine Giftigkeit einzubüſsen, in trockenem Zustande auf 70°, ja sogar 20 Min. auf 100° erhitzt werden, ohne an Wirkung zu verlieren. Nach der gleichen Methode ist es auch KOLISKO u. PALTAUF gelungen, das diphtheritische Gift durch Filtrieren von Bouillonkulturen von den Bacillen zu trennen. (DMW. 1890. Nr. 5 u. 6. Separatabdr. Greifswald. Vortrag Med. Verein.) PROSKAUER.

## Mineralogische und geologische Chemie.

**R. Fuess**, *Über eine Orientierungsvorrichtung zum Schneiden und Schleifen von Mineralien nach bestimmten Richtungen.* Die Vorrichtung besteht im wesentlichen aus drei Kreisen, deren Axen so miteinander verbunden sind, daſs sie in den Nullpunktlagen der Kreise senkrecht zu einander und teils senkrecht, teils parallel zur Schneidescheibe stehen. Die eine Axe trägt an dem anschraubbaren Träger den zu schneidenden Krystall. Längs einer zur Schneidescheibe senkrechten Axe ist das ganze Dreiaxensystem seitlich verschiebbar, um mit dem justierten, aufgekitteten Krystalle vor dieselbe geführt werden zu können. Die Justiervorrichtungen sind ähnlich wie die Kreisschlitten an den Goniometern ausgeführt. Zur Erzeugung eines optischen Signales dient noch ein Spiegel, dessen Träger auf der Indexscheibe des horizontalen Kreises festgeklemmt wird. Die nähere Einrichtung ist durch vier Holzschnitte illustriert. (MJa. 1889. II. 181—85. Briefl. Mitt. Juli 1889. Berlin.) SAUER.

**J. W. Retgers**, *Über schwere Flüssigkeiten zur Trennung von Mineralien.* Die gegenwärtig in Gebrauch sich befindlichen schweren Fl. zur mechanischen Trennung von Mineralien übersteigen bekanntlich nicht eine D. von 3,58, indem Kaliumquecksilberjodid 3,19, das Kadmiumborowolframiat 3,28, Methylenjodid 3,3, Bariumquecksilberjodid 3,58 erreicht. Es lag nahe, die D. noch zu steigern durch Einführen eines schweren Bestandteiles in die eine oder andere der genannten Verb. Jod schien hierzu besonders geeignet. Das Kaliumquecksilberjodid nimmt noch beträchtlich J auf, doch nur bis zu einer gewissen Grenze; die betreffende Lsg. wird allerdings un-

durchsichtig, ist aber von D. 3,19 auf 3,3—3,4 gestiegen. Die entsprechende Bs-Lg. bringt man so auf 3,65. Auch in Methylenjodid löst sich J beim Eintragen unter Erwärmen; die nach Erkalten abgegossene Fl., allerdings auch undurchsichtig, ist jedoch wie Methylenjodid leicht flüssig und besitzt ein $D^{22}$. 3,549. Durch Auflösen von Jodoform in Methylenjodid erhält man eine bei 24° 3,45 schwere, braune Fl., die sich durch Schütteln mit KOH entfärbt. Löst man hierin noch J auf, so wird die Fl. allerdings wie die anderen undurchsichtig, steigt aber auf 3,65, ist dabei stabil und leicht flüssig. Vf. empfiehlt überhaupt Methylenjodid vor den übrigen spez. schweren Fl., indem er die schon von Brauns betonten Vorzüge, der diese Verb. in die mechanische Gesteinsanalyse einführte, nochmals hervorhebt. Diese bestehen darin, daſs Methylenjodid weder Haut noch metallische Instrumente angreift, sehr leicht flüssig u. durch Benzol überaus bequem verdünnbar ist, endlich durch das Verdünnungsmittel eine leichte u. vollkommene Reinigung des Mineralpulvers gestattet, was besonders bei Anwendung der Quecksilbersalze oft schwer erreichbar ist.

Weiter hat Vf. unter den Schmelzen nach geeigneten Medien zur mechanischen Trennung von Mineralien Umschau gehalten u. dabei gefunden, daſs das bei etwa 100° schmelzende Kaliumquecksilberjodid eine D. 4,1 besitzt, bei längerem Erhitzen jedoch undurchsichtig wird. Jod schmilzt bei 113° zu einer leicht beweglichen Fl. (D. 4,004), belästigt jedoch durch seine Dämpfe. Sehr geeignet scheint Silbernitrat zu sein; F. 198°, D. 4,1; es bildet eine helle Fl. Trägt man in eine konz. Lg. desselben AgJ ein, so löst sich reichlich davon auf unter Abscheidung einer öligen bräunlichen Fl., deren F. bei 65—70° liegt u. D. 5,0 beträgt.

Zur mechanischen Trennung sehr schwerer Mineralkörper voneinander würde man demzufolge am besten nacheinander anwenden: geschmolzenes Silbernitrat, wodurch sich die Gruppe mit D. 3,6—4,1 ausscheiden läſst. (Staurolith, Pleonast, Anatas, Korund etc.) und dann die letzterwähnte Fl., welche die Abscheidung der Mineralien von 4,1—5,0, also von Rutil, Zirkon, Chromit, Ilmenit gestattet.

Bei Trennung mit heiſsen Fl. u. den erwähnten Schmelzen empfiehlt Vf. einfach, kleine Bechergläser anzuwenden, auch noch bei Temperaturen bis 200°. (MJa. 1889. II. 185—92. Briefl. Mitt. [16/8. 89.] Haag. Holland.) Sauer.

**H. Bäckström**, *Beiträge zur Kenntnis der Thermoelektrizität der Krystalle.* An Eisenglanzkrystallen von der Peder Anker's Grube auf Langö bei Kragerö ausgeführte Verss. ergaben, daſs die zur Hauptaxe parallelen Flächen gleichwertig sind, daſs aber zwischen ihnen u. der Basis eine elektromotorische Kraft besteht. — An Kobaltglanz existiert zwischen den Flächen des Oktaëders u. jenen des Hexaëders keine solche. (Öfv. k. Vetensk.-Ak. Förh. 1888. 553—59. MJa. 1889. II. 242—44. Ref. Liebisch.) Sauer.

**Helge Bäckström**, *Elektrische Leitungswiderstände bei Krystallen.* Als Versuchsobjekt diente Eisenglanz von der Langögrube bei Kragerö; notorisch einfache Krystalle werden in Stäbchen einmal parallel zur Hauptaxe, sodann ∥ einer Neben- u. Zwischenaxe geschnitten u. in geeigneter Weise in den Strom eingeschaltet. Es ergab sich nun, daſs, auf 1 cm Länge u. 1 qmm Querschnitt berechnet, die Leitungswiderstände in der Richtung der Hauptaxe 68,59 Ohm, in der Richtung der Nebenaxe 35,40, in jener der Zwischenaxe 35,44 Ohm betrugen, ⊥ zur Hauptaxe also gleichwertig nach allen Richtungen sind u. sonach genau sich verhalten, wie die optischen Erscheinungen, welche durch ein mit der Krystallhauptaxe zusammenfallendes Rotationsellipsoid darstellbar sind. (Öfv. kongl. Vetensk.-Ak. Förh. 1887. 343. MJa. 1889. II. 242. Ref. Scheibe.) Sauer.

**A. de Schulten**, *Über die künstliche Darstellung des Malachits.* Eine Lösung von Kupfercarbonat in kohlens. Ammoniak wird auf dem Wasserbade unter häufiger Erneuerung des verdampften W. längere Zeit erhitzt, wobei sich in dem Maſse, als das Ammoncarbonat zerlegt wird, eine grüne Kruste absetzt, und später auf diesen Kryställchen, deren Zus. vollkommen die gleiche ist, wie diejenige des natürlichen

Malachites u. genau der Formel $2CuO.CO_2.H_2O$ entspricht. Härte, Krystallform: (100)(010)(001)(110), Neigung der Klinoaxe, optische Orientierung dieses künstlichen Malachites stimmen ebenfalls vollkommen mit jenen des natürlich gebildeten Minerales überein. (Cr. **110**. 202—4. [27/1.*].) SAUER.

**Beaugey**, *Bildung von krystallisiertem Quarz durch die Therme von Mauhourat bei Cauterets.* Schon lange hat DAUBRÉE die Bildung von Chalcedon in römischen Mauerziegeln zu Plombières bekannt gegeben; von noch gröfserem Interesse ist die sehr jugendliche Bildung von Quarz durch die oben bezeichnete Therme. Ihre Temperatur liegt zwischen 47° und 51°, sie ist schwach schwefelig und enthält auf 0,213 festen Rückstand auf 1 l 0,1199 von Natronthonerdesilikat. Die Quarzmasse bildet auf der granitischen Unterlage, welche die Quelle überfliefst, eine lockere bis 10 cm Dicke erreichende Kruste, ist im allgemeinen milchig u. zeigt Hohlräume mit wohl ausgebildeten Kryställchen. Teilweise tritt der Quarz auch in Pseudomorphosen nach Calcit auf; derselbe ist aufserdem mit überaus zahlreichen Flüssigkeitseinschlüssen mit Libelle erfüllt. Gips findet sich an solchen Stellen dieser Lokalität, die nicht dauernd von Quellwasser überspült werden, also mehr in den randlichen Teilen der Neubildung. Vorstehendes Beispiel lehrt sonach, dafs Quarz in krystallisiertem Zustande durch Quellthätigkeit bei relativ niedriger Temperatur sich auszuscheiden vermag. (Cr. **110**. 300—2. [10/2.*].) SAUER.

**Stanislas Meunier**, *Chromeisenerz.* Erhitzt man ein passendes Gemenge von Eisenchlorür mit Chromchlorid im H-Strome, so erhält man aufser einigen anderen Prodd. eine silberglänzende magnetische Legierung, welche 35,01% Fe und 64,80% Cr enthält. Dieselbe ist gegen Säuren aufserordentlich beständig und wird sogar von Königswasser nur schwach angegriffen. Unterwirft man die Legierung bei Rotglut der Einw. von Wasserdämpfen, so oxydiert sie sich vollständig zu einem schwarzen Körper mit braunem Strich. Nach der Behandlung dieser M. mit Salzsäure, welche etwas FeO l., hat man Chromeisenstein, welcher allerdings nur schwache Andeutungen von Krystallformen bietet, sonst aber alle Eigenschaften des natürlichen Minerals zeigt und das D. 4,48 besitzt. Die Substanz besteht aus 32,41 FeO und 63,06 $Cr_2O_3$. (Cr. **110**. 424—26. [24/2.*].) SACHSSE.

**Carl Ochsenius**, *Magnesit im Carnallit von Douglashall.* Vf. hat unter den Rückständen von Carnallit Krystalle von Magnesit gefunden. Dem Vorkommen ist insofern Bedeutung beizumessen, als es zeigt, dafs Carbonate sich in Mutterlaugensalzlösungen halten und nachher daraus krystallinisch und derb abscheiden können. Bekanntlich fällt auch aus einer einfachen Lsg. von doppeltkohlensaurem Kalk und Chlormagnesium mit der Zeit Bitterspat in Krystallen. (ChZ. **14**. 304. 5/3.) SACHSSE.

**O. Mügge**, *Über durch Druck entstandene Zwillinge von Titanit nach den Kanten* (110) *u.* ($1\bar{1}0$). An einer grofsen Anzahl, aber lediglich in älteren Gesteinen, eingewachsen vorkommender Titanite (Auerbach, St. Philippe bei Markirch, Wildkreuzjoch, Arendal, Snarum, Miask, Renfrew) treten Absonderungsflächen auf, deren Lage nach den besonders an den Krystallen von Renfrew ausgeführten Messungen nicht ganz genau mit der Fläche (221)—2P zusammenfällt. Diese Absonderung wird durch Einlagerung von Lamellen hervorgerufen. Die optische Orientierung der Lamellen beweist deren Zwillingsstellung nach der Kante 110 bez. $1\bar{1}0$. Während nun sich bisher für die mechanisch erzeugten Zwillingsbildungen ergeben hatte, dafs die Zwillingsebene zugleich Gleitfläche u. Zusammensetzungsfläche, ist beim Titanit die Gleitfläche = Zusammensetzungsfläche eine *irrationale* Fläche aus der Zone der Zwillingsaxe. (MJa. 1889. II. 98—115. Münster i. W.) SAUER.

**A. B. Meyer**, *Nephrit in Schlesien schon zu Linné's Zeiten bekannt.* Vf. weist auf eine Notiz bei LINNÉ hin (Vollständiges Natursystem des Mineralreiches, Übers. der 12. lat. Ausgabe von GMELIN, Nürnberg 1777. I. 458: Lapis nephriticus . . . in Schlesien auf dem Zobtenberge u. bei Reichenstein), aus welcher hervorgeht, dafs der vor

einigen Jahren von TRAUBE von dieser Lokalität beschriebene Nephrit schon bei weitem früher von dort bekannt war. (MJa. 1889. II. 147—48. [11/8. 89.] Briefl. Mitt.) SAUER.

**P. Jeremejeff**, *Beschreibung einiger Mineralien, welche auf den Goldwäschereien der Ländereien der Orenburgischen Kosaken und Baschkiren gefunden wurden.* Die Goldseifen im Gebiete der Flüsse Sanarka und Kamenka bieten durch die verschiedenartigen, in ihnen auftretenden Mineralien hohes Interesse; nach dem Vf. finden sich daselbst: Chrysoberyll, Pyroxen, Diallag, Amphibol, Tremolit, Actinolith, Asbest, Bergleder, Beryll, Olivin, Granat. Zirkon, Vesuvian, Epidot, Zoisit, verschiedene Glimmer, Orthoklas, Albit, Oligoklas u. a. Feldspäte, schwarzer und durchsichtig grüner Turmalin, Andalusit, Chiastolith, Disthen (blau, grün, rot, farblos), Topas (rosa, gelb, farblos), Euklas (bläulichgrün und farblos), Sphen (hellbraun und gelblichgrün), Staurolith, Talk, Serpentin, Klinochlor, Columbit, Manganotantalit, Apatit, Monazit, Vivianit, Wolframit, Gips, Calcit, Bitterspat, Eisenspat, Aragonit, Weifsbleierz und Kupferlasur. Besondere ausführliche Beschreibung ist folgenden Mineralien gewidmet: Silber, Iridosmium, Blei, Gold. Von letzterem sind hervorzuheben: zwei Zwillingskrystalle in Oktaëdern mit schmalen Hexaëderflächen, ein hemitropischer Zwillingskrystall mit $\infty O\infty$, O, 3O3, Krystalle von $\infty O$ nach der O-Fläche zwillingsartig verwachsen; die gleichen Zwillinge noch mit O-Flächen; Hexaëderzwillinge mit Tetrakishexaëdern, Zwillingsverwachsung zweier Ikositetraeder nach O.

Aus der Gruppe der beschriebenen Schwefel und Arsenikverbb. (Bleiglanz, Arsenopyrit, Markasit, Pyrit und seine Pseudomorphosen) bildet das interessanteste Exemplar eine Pseudomorphose aus der Ilmengrube von Brauneisenstein nach Pyrit durch vollkommen gleichmäfsige Entwickelung von O, $\infty O\infty$ und $\infty O$ ausgezeichnet, daneben treten auch wundersame, durch Verzerrungen hervorgerufene Monstrositäten unter diesen Pseudomorphosen auf. Prächtig sind hellrosa Korunde in Form hexagonaler Prismen zweiter Art ($\infty P2$) mit tafelförmigen Einschlüssen von blauem Korund, nach dem Prisma erster Art orientiert und auf der Basis als sechsstrahliger Stern sichtbar. Die Korunde dieses Gebietes sind überhaupt in vier Typen entwickelt: 1. vorherrschend prismatisch durch $\infty P2$, wozu OR; R und in schmalen Kanten Pyramiden zweiter Ordnung; 2. dick tafelförmig durch vorherrschende Basis OR, wozu 4/3P2 und +R treten; 3. pyramidal durch Vorherrschen von 4/3P2, dies in Kombination mit OR, 4P2 und $\infty P2$; 4. spitzpyramidal durch 9P2 in Kombination mit OR. Die Krystalle des roten und rosa Korundes gehören meist dem Typus 1 und 4, die anders gefärbten den Typen 2 und 3 an. Der Ilmenit aus den Gruben des Orenburger Urals zeigt entweder vorherrschend OR mit R oder regelmäfsig hexagonal umgrenzte Krystalle, gebildet aus $\infty R$, —1/2R, —1/4R, weicht also von jenem des Ilmengebirges ab. Die Rutile zeigen die seltenen Flächen OP; neu ist aus diesem Gebiete das Vorkommen von Brookit, jenem von Atljansk in der Erscheinung ähnlich; an Brookiten aus der Mariengrube fand Vf. die für Brookit seltenen Formen 1/2P2, $\infty P3/2$, $\infty P4$, $\breve{P}\infty$. Von Bergkrystallen finden sich seltene herzförmige Zwillinge nach dem WEISS'schen Gesetze mit geneigten Axensystemen. (Bergjournal 1887. 263—309. Petersburg; MJa. 1889. II. 257—66. Referent TSCHERNYSCHEFF.) SAUER.

**G. Landström**, *Gunnarit, ein neuer Eisennickelkies*, wahrscheinlich von der Zus. $3FeS_2.2NiS$, zinnweifs, gelbbraun anlaufend, erst nach dem Rösten magnetisch werdend. D. 4,4; in Königswasser ll; in HCl sl. (Geol. Fören. Stockholm 9. 364; MJa. 1889. II. 275. Ref. SCHEIBE.) SAUER.

**A. Sjögren**, *Allaktit von Långban.* Das in seiner Erscheinung mit dem Mineral von Moss übereinstimmende Vorkommen ergab nach Vf. 1., nach LUNDSTRÖM 2.

| | $As_2O_5$ | MnO FeO | CaO | MgO | $H_2O$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 29,10 | 58,64 | 2,01 | 1,34 | 8,87 |
| 2. | 28,89 | 58,86 | 1,53 | 1,37 | 9,02. |

(Öfv. Kongl. Vet. Ak. Förh. Stockh. 1887. 107; MJa. 1889. II. 276—77. Referent Scheibe.) Sauer.

**G. Lindström**, *Über Hyalotekit von Långban.* Die vollständige Analyse des von Nordenskiöld nur unvollständig analysierten Minerales ergab dem Vf.:

| $SiO_2$ | PbO | BaO | CaO | CuO | MnO | BeO | MgO | $K_2O$ | $Na_2O$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 39,47 | 25,11 | 20,08 | 7,82 | 0,09 | 0,29 | 0,75 | 0,09 | 0,89 | 0,17 |

| $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | $B_2O_3$ | F | Cl | Glühverlust | Sa. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,18 | 0,06 | 3,73 | 0,99 | 0,06 | 0,59 | 100,37. |

Daraus ergiebt sich als einfachste Formel:

$$12(RO.2SiO_2) + 3RO.2B_2O_3 + RF.$$

(Öfv. Kong. Vet. Ak. Förh. 1887. 589; MJa. 1889. II. 277. Ref. Scheibe.) Sauer.

**E. Artini**, *Beiträge zur Mineralogie des Vicentinischen.* 1. Zirkon von Novale in losen Krystallen mit Menaccanitkörnern und Fragmenten von Feuerstein, Augit, Tuff etc. Mitteilung der beobachteten Flächenkombinationen. 2. Baryt, von einigen neuen Fundorten krystallographisch studiert, wobei sich als ziemlich sicher eine neue Fläche ergab: $\infty P7/4$. (RAL. 1887; MJa. 1889. II. 425—28. Ref. Bauer.) Sauer.

**G. Piolti**, *Über den Cossaït des Boussonhügels im oberen Susathale.* Das schön apfelgrüne, aus mikroskopischen Blättchen aufgebaute Mineral aus den Kalkglimmerschiefern dieses Gebietes ist optisch zweiaxig, von HCl nicht zersetzbar. H. 2,5, D. 3,075. Nach Dana wäre der Cossaït zum Paragonit zu stellen.

| $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | $Na_2O$ | $K_2O$ | $H_2O$ | Li |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 46,49 | 40,67 | 2,68 | 4,75 | 1,34 | 4,57 | Spur |

(ATor. **23**. 7. [5/2.] 88; MJa. 1889. II. 428. Ref. Bauer.) Sauer.

**C. Friedel**, *Über eine Lagerstätte von Diamant und Saphir.* Zu Inverell (Neu Süd-Wales) treten turmalinführende Quarzsande auf, in welchem neben Diamant u. Saphir auch Ilmenit, Topas und Granat sich zeigen, in dieser Art der Vergesellschaftung mithin an die brasilianischen Ablagerungen dieser Kategorie erinnern. (Bull. soc. minér. d. France **9**. 64—65. 1888; MJa. 1889. II. 446. Ref. Cohen.) Sauer.

**H. Rosenbusch**, *Zur Auffassung des Grundgebirges.* Die wissenschaftliche Vertiefung der gegenwärtigen mikropetrographischen Forschung, welche, wie bekannt, dem Vf. in erster Linie zu verdanken ist, ermöglicht es nunmehr, mit Aussicht auf Erfolg, an die Behandlung der schwierigsten Frage in der Geologie, nämlich derjenigen nach der Entstehung der krystallinen Schiefer heranzutreten. Die Diskussion über diesen Gegenstand, welche längere Zeit geruht hatte, ist denn auch gegenwärtig mehrfach angeregt worden. Vorliegender Aufsatz befaßt sich daher mit recht zeitgemäßen Betrachtungen, welche geeignet sind, als Richtschnur auf diesem schwierigen Gebiete der Forschung zu dienen. Unter Grundgebirge versteht der Vf. jene, jeder sicheren Schätzung ihrer Mächtigkeit sich entziehenden Gesteinsmassen, welche als die Träger oder die Grundlage der zweifellos organophoren Formationen erscheinen, in einer gewissen gegensätzlichen Selbständigkeit den eigentlichen Sedimentformationen einerseits und den eruptiven Gesteinen andererseits gegenüberstehen, trotzdem sie mit den ersteren durch die schichtenähnliche Parallelstruktur, mit den letzteren durch den Mineralbestand und dessen authigenen Charakter eine gewisse Verwandtschaft besitzen, welche allerdings nach beiden Richtungen größer scheint, als sie ist. Der meist betonte Fossilmangel der sogenannten archäischen Formation sei kein Beweis gegen deren ursprünglich normal sedimentären Ursprung, seitdem auf der Halbinsel Bergen Trilobiten- und Korallenführender Glimmerschiefer aufgefunden seien. Die sogenannten Urkalke, Graphitschiefer und das viel umstrittene Eozoon bilden mutmaßliche Zeugnisse der ehedem weiten Verbreitung organogener Bildungen in der archäischen Formation. Überdies sei es sehr unwahrscheinlich, daß die sendimentäre Schichtenreihe mit Silur und seiner sofort sehr reich entwickelten und hochorga-

nisierten Fauna das organische Leben begonnen haben sollte. Die krystallinen Schiefer können unmöglich einer Präzipitation aus überhitztem Urmeere ihre Bildung verdanken, dagegen spräche schon der hundertfache schnelle Wechsel verschiedener Minerallagen, die gegenseitige Durchwachsung verschiedener Mineralien, aber auch der Umstand, dafs es bis jetzt noch nicht gelungen sei, trotz ausdauerndster Vers. gerade die für die krystallinen Schiefer am meisten charakteristischen Mineralien, wie z. B. Hornblende, Epidot, Sillimanit, Chlorit auf ähnliche Weise synthetisch darzustellen. Ein hervorragendes Charakteristikum für die krystallinen Schiefer sei deren Ubiquität. Auch der ersten Erstarrungskruste müsse man die gleiche allgemeine Verbreitung um die Erde und jedenfalls eine den Graniten etwa entsprechende Struktur und Zus. zuschreiben. Da man nun thatsächlich fast überall das Grundgebirge in seinen tiefsten Horizonten in granitartige Massen übergehen sähe, so darf man noch am ehesten in diesen Repräsentanten der Erstarrungskruste vermuten. In den krystallinen Schiefern finden sich Mineralkombinationen als weit verbreitet, z. B. jene von Amphibol und Muscovit, welchen man bei Eruptivgesteinen niemals begegne. Bei den Eruptivgesteinen unterliege die Struktur, d. h. die Art der Mineralverwachsung und -ausbildung ganz bestimmten Gesetzen, die sich nach Mafsgabe der stöchiometrischen Zus. der krystallisierenden Magmen, der dabei waltenden Temperatur- und Druckverhältnisse gestalten. Bei den krystallinen Schiefern vermisse man dererlei Gesetzmäfsigkeiten, wo aber hin und wieder an Eruptivgesteine erinnernde Strukturverhältnisse sich angedeutet fänden, habe man meist guten Grund, die Schieferstruktur als etwas erst später Angenommenes zu betrachten. Einer grofsen Anzahl von krystallinen Schiefern fehle Kataklasstruktur; diese zeigen ihre Bestandteile nach Gesetzen verwachsen, aus denen man schliefsen müsse, dafs sich die krystalline Entwickelung im starren oder doch nahezu starren, jedenfalls nicht im flüssigen Aggregatzustande vollzogen haben mufs. Die Betrachtung der stofflichen Natur der Grundgebirgsgesteine ergiebt, dafs Gneise bei weitem vorherrschen; ein grofser Teil von diesen stehe, stofflich den verschiedenen Graniten, Syeniten, Dioriten, Gabbros und Noriten nahe; diese geben sich strukturell als dynamometamorph umgewandelte, also nachträglich schieferig gewordene Gesteine zu erkennen und wären demnach als Granitgneise, Dioritgneis eetc. zu bezeichnen. Eine andere, aus zweifellos klastischen Ablagerungen hervorgegangene Gruppe müsse die Bezeichnung: Konglomeratgneise, Grauwackegneise etc. führen.

An die eigentlichen Gneise schliefsen sich eng die Granulite, gewisse Hälleflinten und Porphyroide an. Sehr wichtig sei es, dafs wir unter den beiden letztgenannten Gesteinsgruppen solche antreffen, die man nach Bestand und Struktur nicht anders deuten könne, denn als dynamometamorphe Ergufsgesteine aus der Reihe der Porphyre. Die sogenannten Einlagerungen der krystallinen Schiefer spielen nur eine untergeordnete Rolle. Dieselben wären ungezwungen in vier Reihen zu gruppieren, die als Kalkreihe, Magnesiareihe, Eisenreihe und Reihe der Amphibolite und Serpentine bezeichnet werden könnte. Zur ersten gehören krystalliner Kalkstein, Granat-Vesuvian-, Wollastonitfels, Skapolith-, Epidot-, Zoisitfels, gewisse Amphibolite, Pyroxenite und Eklogit. Die Magnesiareihe umfafst: Dolomit, Enstatitfels, gewisse Olivinfelse und Eulysite, während ein anderer Teil der Olivingesteine wohl bei den dynamometamorph umgewandelten Tiefengesteinen untergebracht werden müsse. Die Eisenreihe ist vertreten durch Magnet- und andere Eisenerzlager mit untergeordnetem Kokkolith, Vesuvian, Granat etc. Sehr reichhaltig und verbreitet ist die vierte, diejenige der Amphibole und Serpentineinlagerungen, verbreitet. Ein allerdings nur kleiner Teil derselben sei als dynamometamorphe Facies den Eruptivgesteinen zuzuweisen. Alles in allem hätten wir demnach in den krystallinen Schiefern Massen zu sehen, deren Abstammung von Thonschiefern, Grauwacken, Konglomeraten, Carbonatgesteinen, Tiefengesteinen und Ergufsgesteinen und ihren Tuffen wir zum Teil

mit aller wünschenswerten Sicherheit, zum Teil mit gröfserer oder geringerer Wahrscheinlichkeit darthun könnten. (MJa. 1889. II. 81—97. Heidelbg. Frühling 1889.) SAUER.

**J. Egermann**, *Geologische und mineralogische Notizen.* Unter diesen sind wichtig die Mitteilungen zweier Analysen: 1. diejenige eines Kalamin von Friedensville, New-Jersey und 2. einer solchen von Apophyllit. St. Peters Chester Cty. Pa.

| | $SiO_2$ | $F_2O_3$ | ZnO | CaO | $K_2O$ | $H_2O$ | D. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 24,32 | 2,12 | 65,05 | — | — | 7,86 | — |
| 2. | 51,63 | — | — | 25,42 | 6,25 | 16,58 | 2,35. |

(Proc. Ac. Nat. Phil. 1889. 32—35; MJa. 1889. II. 256. Ref. BAYLEY.) SAUER.

**U. Grubenmann**, *Über die Gesteine der sedimentären Mulde von Airolo.* Die Unters. befafst sich mit Gesteinen des Teiles des v. FRITSCH'schen Profiles, vom Eingange des Kanariathales von Valle aufwärts nach der Alpe Pontino, wo die Gesteine zu einer vollständigen Doppelfalte zusammengepreſst liegen. Über Gips mit Anhydritkern u. acc. Quarz, Pyrit, Glimmer, Talk, Turmalin, Disthen und Zirkon lagert ein reichlich Disthen führender, zweiglimmeriger Phyllit mit Quarzadern und Knauern und Calcit. Die Mächtigkeit der Schiefer beträgt nur 2—6 m, nach v. FRITSCH höchstens 20 m. Access. führt der Schiefer Rutil, Turmalin, Zoisit, Zirkon. Was die beiderlei Glimmer dieses Phylits betrifft, so erwies sich nach mechanischer Isolierung der eine farblose Glimmer (Analyse 1) als margaritartig, als Glimmer erster Art mit grofsem Axenwinkel; der zweite schwarzgrün gefärbte Glimmer als einer 2. Art, als ein Meroxen (Analyse 2); letzterer doppelt soviel vorhanden als ersterer (Bauschanalyse des Phyllits 3.) Hierauf folgen in vielfachem Wechsel Thon- und kalkhaltige quarzitische Schiefer (Analyse 4) mit geringerem Disthengehalt. Die letzteren Gesteine gehen über in zwei Komplexe von *granatführendem Phyllit*, von je 1 u. 4 m Mächtigkeit, durch 10 m Quarzit getrennt, in welchen bei Nutenen schon 1814 CHARPENTIER Belemniten fand. Dieselben werden daher für jurassisch angesprochen. (Analyse des granatführenden Phyllits unter 5.) Weiter folgen in einer Mächtigkeit von ca. 300 m die von v. FRITSCH kurzweg als Marmor bezeichneten Komplexe von Kalkglimmerschiefer mit Zwischenlagen von schiefrigem Sandstein und Quarzit; dieselben führen Margarit, Erz, Quarz, Zoisit und bestehen nach Analyse 6 zu $^3/_4$ aus Calcit, zu $^1/_4$ aus Thonsubstanz. Beim weiteren Anstieg trifft man auf die zweite Zone der zweiglimmerigen Phyllite; überlagert von thon- und kalkhaltigem Quarzit. Die ersteren besitzen die gleiche Zus. wie anfangs des Profiles, nur fehlt Disthen; wiederum erscheint Gips, Dolomit, Rauchwacke. Weifser, zuckerkörniger Dolomit (Analyse 7); feinkörniger gelblicher, (Analyse 8). Alle beschriebenen Gesteine sind unzweifelhaft das Prod. einer höchst intensiven Dynamometamorphose.

| | $SiO_2$ | $TiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | FeO | MgO | CaO | $K_2O$ | $Na_2O$ | $H_2O$ | D. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 34,90 | — | 48,92 | Spur | — | — | 10,88 | 0,49 | 2,33 | 3,05 | 3,109 |
| 2. | 40,56 | 0,38 | 21,84 | 6,02 | 5,91 | 14,08 | — | 6,41 | 3,07 | 2,31 | 2,900 |
| 3. | 40,20 | 2,00 | 26,72 | 3,12 | 4,08 | 11,39 | 4,12 | 6,12 | 0,57 | 2,22[1] | 3,009 |
| 5. | 72,24 | 3,01 | 11,79 | 2,99 | 1,74 | 0,80 | 4,06 | 0,85 | 0,97 | 2,30[1] | 3,566 |
| 6. | 21,96 | — | 1,43 | 0,78 | | 0,61 | 46,11 | — | — | 30,04[1] | 2,767 |
| 4. | 25,99 | — | 8,95 | 3,89 | — | 3,59 | 29,70 | 2,84 | 0,84 | 23,86[1] | 2,576 |
| 7. | — | — | — | $CO_2$ = 46,01 | | 15,04 | 39,04 | — | — | — | 2,846 |
| 8. | — | — | — | $CO_2$ = 44,96 | | 11,96 | 40,12 | Unlösl. | 1,96 | — | — |

[1] = $CO_2$.

(In dem Referat sind die Zahlen für die Analysen 4. 5. 6 verwechselt. D. Ref.) (Thurgau. Nat. Ges. 1888. 1—27; MJa. 1889. II. 309—11. Ref. LINCK.) SAUER.

**H. Fox**, *Über die Gneifsgesteine von Lizard.* Die im S. und SW. von Lizard gelegenen das Meeresniveau kaum überragenden Inseln setzen sich aus nachfolgenden Gesteinen zusammen: Tonalitgneifs, Hornblendeschiefer, Granulit und Granulitgneifs,

Epidiorit mit Aktinolithschiefer, Glimmerschiefer. Es scheinen hier durch Dynamometamorphose in schiefrige Gesteine umgewandelte Eruptivmassen vorzuliegen. (Quart. Journ. Geol. Soc. **44**. 309—16. 1888; MJa. 1889. II. 313. Ref. Oebbeke.) Sauer.

**Gilpin**, *Die Geologie der Kap Breton Insel.* Präcambrische „Felsite, Porphyr, syenitische und granitische Gesteine" bedecken in einer Mächtigkeit von etwa 9000 ft die Hälfte der Insel; aufserdem kommen vor: Glimmerschiefer, Amphibolit, Diorit, Quarzit. Diskordant darüber folgt krystalliner Kalkstein; Silur ist wenig entwickelt, Devon 10000′ mächtig, Carbon in unterer und oberer Etage von grofser Verbreitung. Die produktive Abteilung weist neun verschiedene, bis 12′ mächtige Flötze auf und hat eine Mächtigkeit bis 1700′. (Quart. Journ. Geol. Soc. **43**. 515. 1887; MJa. 1889. II. 312. Ref. Oebbeke.) Sauer.

**A. Harker**, *Über die Eruptivgesteine der Umgegend von Sarn.* Sarn, im SW. von Caernarvonshire gelegen, bietet in seiner Umgebung folgende Eruptivgesteine dar: Biotitgranit, neben Quarz, zweierlei Feldspäte und Biotit nach Chlorit, Epidot, Leukoxen, Aktinolith; — Gabbro mit uralitischer Hornblende — Diorit mit Titanit; — Hornblendediabas mit primärer Hornblende und perimorpher Hornblende; — Hornblendepikrit aus grofsen schwarzen Hornblenden bestehend, die Olivinkörner einschliefsen, dazu noch an primären und sekundären, z. Tl. erst mikroskopisch erkennbaren Bestandteilen: Magnetit, Feldspat, Augit, Biotit, Serpentin, Asbest, Chlorit, Calcit und Dolomit; — prophyrische Diabase in Gängen. (Quart. Journ. Geol. Soc. **44**. 442—62. 1888; MJa. 1889. II. 315—16. Ref. Oebbeke.) Sauer.

**F. H. Hatch**, *Über den Kugelgranit von Mullaghdery, Co. Donegal.* In einem titanitführenden Hornblendegranitit liegen 3—4″ (engl.) grofse platte Kugeln, deren Kern vorwiegend aus einem hypidiomorph-körnigem Aggregat von Plagioklas mit etwas Orthoklas u. cementierender Quarzmasse, deren äufsere durch reichliche Magnetitkörnchen und Biotitblättchen dunkelgefärbte Zone aus radial angeordneten Plagioklas besteht. Letzterer Feldspat, ein Kalknatronfeldspat mit 4,88 CaO und D. 2,649. (Quart. Journ. Geol. Soc. **44**. 548. 1888; MJa. 1889. II. 314. Ref. Oebbeke.) Sauer.

**Rénard**, *Über die Geologie der Kerguelen Insel.* Das vorherrschende Gestein, ein Plagioklasbasalt in doleritischer Ausbildung wechsellagert mit dichtem und schlackigem Basalte, sowie mit Agglomeraten; bei Greenland Harbour im SO. tritt noch älterer Nephelinbasalt auf. Vf. denkt sich ein wesentlich aus mächtigen Basaltergüssen aufgebautes grofses Südpolarland, dessen Lignitlager auf längere Pausen in der Eruptivthätigkeit schliefsen lassen. (Bull. Mus. Roy. hist. nat. Belg. **4**. 223; MJa. 1889. II. 319. Ref. Behrens.) Sauer.

**Th. Posewitz**, *Gegenwärtiger Stand der geologischen Kenntnisse und Verbreitung der nutzbaren Mineralien Borneos.* Auf Borneo sind vertreten: Krystallinische Schiefer, granitische und dioritische Eruptivgesteine, Carbon, Kreide, Eocen, Oligocän, Miocän, Diluvium, Alluvium und jüngere Eruptivgesteine. Die verbreiteten Kohlenlager werden der Tertiärformation zugerechnet. Das Muttergestein des Platins wie des Diamants ist bisher noch unbekannt; Gold findet sich auf ursprünglicher Lagerstätte in Gängen und ist bisher von West-Borneo bekannt. (Berlin. 1889; MJa. 1889. II. 316—18. Ref. Martin.) Sauer.

**W. C. Brögger**, *Vorläufige Mitteilungen über die in den südnorwegischen Augit- und Nephelinsyenitgängen vorkommenden Mineralien.* Eine Aufzählung der Mineralien der berühmten Gänge von Langensundfjord, Fridriksvärn, Laurvik, Sandefjord etc., ergiebt folgende stattliche Liste: Molybdänglanz, Blende, Pyrit, Löllingit, Bleiglanz, Quarz, Zirkon, Thorit, Orangit, Eisenglanz, Ilmenit, Hydrargyllit, Diaspor, Fluorit, Calcit, Nordenskiöldin, Magnetit, Xenotim, Apatit (Cerapatit), Pyrochlor, Cappelenit, Datolith, Homilit, Orthit, Granat, Helvin, Meroxen, Lepidomelan, Lithionit, Muscovit, Talk, Chlorit, Kaolin, Steinmark, Nephelin, Cancrinit, Sodalith, Leucophan, Melinophan, Astrophyllit, Pyroxen, Ägirin und Akmit, Låvenit, Wöhlerit, Rosenbuschit,

dunkle Hornblenden, Barkevikit, Arfvedsonit, Krokydolith, Glaukophan, Änigmatit, Orthoklas, Natronorthoklas, Natronmikroklin, Oligoklas, Albit, Mikroperthit, Thomsonit, Hydronephelit, Natrolith, Analcim, Apophyllit, Desmin, Harmotom, Perowskit, Titanit, Polymignit, Katapleït, Eukolit, Melanocerit, Tritomit, Mosandrit. Dem gegenüber sind merkwürdigerweise bis jetzt Beryll, Topas, Turmalin, diese in den Gängen von Granit- und Syenitgebieten sonst so häufigen Mineralien daselbst nicht nachgewiesen worden. Über seltene, z. Tl. neue Mineralien aus dieser Reihe giebt der Vf. folgende wichtigere Notizen.

1. Låvenit, gewissermafsen ein Zirkonpyroxen, nach CLEVE bestehend aus:

| $SiO_2$ | $ZrO_2$ | $Ta_2O_5$ | $Fe_2O_3$ | $Ti_2O_3$ | MnO | CaO | $Na_2O$ | $H_2O$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 29,63 | 28,79 | 5,20 | 4,73 | 2,11 | 5,59 | 9,70 | 10,77 | 2,24 |

2. Rosenbuschit, nach CLEVE bestehend aus:

| $SiO_2$ | $ZrO_2$ | $TiO_2$ | $Ti_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | $La_2O_3$ | MnO | CaO | $Na_2O$ | Glühv. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 31,53 | 18,69 | 6,07 | 1,31 | 1,15 | 2,38 | 1,85 | 25,38 | 10,15 | 0,20. |

Der R. kann als ein Zirkonpektolith aufgefafst werden, derselbe ist monoklin, spaltbar nach OP, $\infty P\bar{\infty}$, $2P\bar{\infty}$. Ebene der optischen Axen $\perp$ auf der Klinobasis. Axe b erste Mittellinie; zweite Mittellinie um 36° gegen c im spitzen Winkel geneigt. $\beta$ = 101°47′. Pleochroismus schwach, Doppelbrechung stark. Körperfarbe grau; H. 5—6. D. 3,3; radialfaserige Massen bildend. 3. Nordenskiöldin, $CaR_2SnO_5$ (dem hypothetischen Silikat der thonerdehaltigen Hornblenden, $\overset{II}{R}\overset{III}{R}_2SiO_6$, entsprechend d. Ref.), krystallisiert rhomboëdrisch, tafelartig nach OR, aufserdem $\infty P2$, R; spaltbar nach OR. 4. Melanocerit, gleichfalls eine sehr basische Verb. darstellend, nach CLEVE bestehend aus:

| $SiO_2$ | $ZrO_2$ | $CeO_2$ | $ThO_2$ | $CO_2$ | $Ta_2O_5$ | $P_2O_5$ | $B_2O_3$ | F | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | $Mn_2O_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 13,07 | 0,46 | 3,68 | 1,66 | 1,75 | 3,65 | 1,29 | 3,19 | 5,78 | 0,83 | 2,09 | 1,22 |

| $Ce_2O_3$ | $Di_2O_3$ | $La_2O_3$ | $Y_2O_3$ | CaO | MgO | $Na_2O$ | $H_2O$ | Sa. | D. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 20,76 | 7,67 | 12,94 | 9,17 | 8,62 | 0,14 | 1,45 | 3,01 | 102,43 | 4,129. |

Die tiefbraunen Krystalle rhomboëdrisch, tafelförmig nach OR, dazu R, 4R, $^1/_2$R, $-^1/_2$R, $^1/_4$R, $-2$R. H. 5 — 6. 5. Hydrargyllit $Al(OH)_3$, in besonders schönen Krystallen, die monoklin mit vorherrschendem OP, $\infty P$, $\infty P\bar{\infty}$, Habitus hexagonal, Zwillingsverwachsungen nach fünf verschiedenen Gesetzen, einfache Krystallen selten. 6. Leucophan, ein Be, Ca, F, Na haltiges Silikat, rhombisch, bez. sphenoidisch-hemiëdrisch, sehr verwickelte u. mannigfache Kombinationen, einfache Krystalle selten, Zwillinge entweder nach $\infty P$ oder OP. Brechungsexponent für Na: $\alpha$ = 1,5709; $\beta$ = 1,5948; $\gamma$ = 1,5979. 7. Homilit, in die Datolithgruppe gehörig ($Si_2O_{10}Ca_2FeB$); frisch stark pleochroitisch, $2H_a$ = 93°8′; monoklin im Typus u. Kombination dem Zirkon sich nähernd. $\beta$ = 90°10′. 8. Natrolith, schöne flächenreiche, rhombische wie monokline Krystalle. $\beta$ für letztere 90°5′. Die Kombinationen in beiden übereinstimmend. Die Analysen machen es wahrscheinlich, dafs die monokline Form eine Folge der Beimischung des $K_2Al_2Si_8O_{16}$-Silikates ist. 9. Das früher als Mosandrit vom Vf. beschriebene Mineral erwies sich als Låvenit; Mosandrit zeigt auf der Klinobasis die zweite Mittellinie unter etwa 3° gegen die c-Axe im spitzen Winkel $\beta$ geneigt. 10. Arfvedsonit. Auslöschung auf Klinopinakoid 14° gegen die c-Axe im stumpfen Winkel $\beta$. $\beta$ = 104°15′. Eine in dem Augitsyenit weit verbreitete braune Hornblende wurde vom Vf. als Barkevikit bezeichnet. 11. Ainigmatit selten, dem Cossyrit FÖRSTNER's ähnlich, triklin; Pleochroismus kräftig: c>b>a; schwarzbraun, kastanienbraun, rotbraun. Die Analyse ergab nach FORSBERG:

| $SiO_2$ | $TiO_2$ | $Fe_2O_3$ | $Al_2O_3$ | FeO | MnO | CaO | MgO | $K_2O$ | $Na_2O$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 37,92 | 7,57 | 5,81 | 3,23 | 35,88 | 1,00 | 1,36 | 0,33 | 0,51 | 6,58. |

12. Elsolith wandelt sich auf den Syenitgängen um in: Sodalith, Analcim (sog. Eudalith), Hydronephelitspreustein (Ranit), Thomsonit, vielleicht auch Natrolith, Kaliglimmer (Gieseckit). Eudnophit ist nichts anderes als Analcim. (Geol. Fören. Stockholm. **9**. 247 ff. 1887; MJa. 1889. II. 432—40. Ref. R. SCHEIBE.) SAUER.

**F. H. Hatch**, *Über Hornblende-Hypersthen-Peridotit von Losilwa, Südhang des Kilimanjaro.* Das unregelmäfsig körng struierte Gestein besteht aus genannten drei Mineralien und opaken Erzen. Der Hypersthen zeigt den charakteristischen Pleochroismus, die Hornblende: a. blafsgelb, b. gelbgrün, c. blaugrün. (Geol. Mag. 1888. 414—18; MJa. 1889. II. 462. Ref. OEBBEKE.) SAUER.

**E. Swedmark**, *Pyroxen- und amphibolführende Gesteine im südwestlichen Schweden.* Die im sogen. Eisengneis des südwestlichen Schwedens eingelagerten, den näheren als Hyperite, Diallagite, Amphibolite und Olivinite bezeichneten Gesteine gehen sowohl ineinander als auch in den umgebenden Gneis allmählich über und zeigen gelegentlich im Innern massige, nach aufsen hin schieferige Struktur. (Geol. Fören. Stockh. 1888. 345—63; MJa. 1889. II. 460. Ref. COHEN.) SAUER.

**A. Lacroix**, *Über das Vorkommen von Leucitgesteinen in Kleinasien und über einige Hypersthengesteine des Kaukasus.* Die Leucitgesteine, welche durch ihre relativ beschränkte Verbreitung über die Erde immer von besonderem Interesse sind, stammen aus dem Gebiete des schwarzen Meeres, von Trapezunt, und stellen zwei Typen dar, einen eigentlichen Leucitit, augenscheinlich aus einem tufflosen Gesteine stammend, mit bis 1 mm grofsen Leuciten, Olivin, Augit, Magnetit und sekundärem Phillipsit. Der Leucit bildet wohl gestaltete Kryställchen, die oft frei von allen Einschlüssen sind und schwache Doppelbrechung besitzen, er tritt in zwei Generationen auf. Der andere Typus des Leucitgesteines ist ein saurerer Leucotephrit (Leucittephrit), dessen Ausscheidungen erster Generation bestehen aus: Augit, Magnetit, Leucit, während in der glasigen Grundmasse reichlich kleine Krystalle von Augit, Oligoklas, Magnetit ausgeschieden sind. Auch hier entwickelt sich reichlich sekundärer Phillipsit (001)(010)(100), in Hohlräumen niedliche Kreuzzwillinge nach (001) bildend.

Die kaukasischen Gesteine stammen teils von Batum und sind Trachyte, sowie mit Obsidianen vergesellschaftete Andesite mit Oligoklas und Pyroxen in einer zuweilen recht deutliche Doppelbrechung zeigenden glasigen Grundmasse, teils westlich von Tiflis (Borjom), und erwiesen sich von dort als Limburgite, Basalte, Andesite u. Trachyte. Letztere beiden Familen repräsentieren ausnehmend glasige Formen mit reichlichen Ausscheidungen erster Generation von Oligoklas, Biotit, Hypersthen, Augit und Hornblende. Letztere umschliefst zuweilen den Hypersthen. Biotit ist deutlich zweiaxig (2E ungefähr = 40°.) (Cr. **110**. 302—4. [10/2.*].) SAUER.

**F. v. Sandberger**, *Ein neuer Meteorit aus Chile.* Aus der Wüste Atacama, näherer Fundort zunächst noch unbekannt, zeigt dieser Meteorit eine ziemlich feinkörnige, nicht chondritische Struktur, lichtgraue bis weifsliche Farbe, beträchtliche, jener des Quarzes entsprechende Härte und ausschliefslich des Nickeleisens eine $D^{4}$. von 3,466. Die quantitativen Analysen wurden von W. WILL und J. PINNOW ausgeführt und durch dieselben folgendes für die Zus. des Meteoriten festgestellt. An destilliertes W. giebt derselbe 0,476% ab, welche, auf 100 berechnet, bestehen aus:

| CaO | MgO | $SO_3$ | Chloride |
|---|---|---|---|
| 33,83 | 8,40 | 27,52 | 30,25. |

Beim Erwärmen mit HCl entwickelt sich vorwiegend $H_2S$ von der Zers. des Magnetkies (Troilit) herrührend, daneben auch wenig Kohlenwasserstoff, ein Anteil des Silikates wird zers. Dieses erweist sich nach seinem optischen Verhalten und der nachfolgenden Zus. als Olivin (= 38,88% der Steinmasse.)

| $SiO_2$ | MgO | FeO | $Al_2O_3$ |
|---|---|---|---|
| 38,35 | 35,83 | 25,28 | 0,54. |

Ein der Einwirkung von HCl widerstehendes Silikat (40,73% der Steinmasse) farblos, fast quarzhart, mit Andeutungen von Spaltbarkeit, besteht nach WILL aus:

| $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | FeO | MgO | CaO | $Na_2O$ | $K_2O$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 57,43 | 5,20 | 10,07 | 20,36 | 2,85 | 3,35 | 0,74, |

und gehört einem Diopsid an. Beide Silikate machen fast 80% des Meteoriten aus, dazu kommen noch: 5,83% Troilit in 2,5 mm grofsen Körnern durch die Masse versprengt, endlich kleine Bleche und Körner von stahlgrauem Nickeleisen (10,02%), dessen Zus. nach WILL ist:

| Fe | Ni(+Co) | Mn | Cu(+Sn) | P |
|---|---|---|---|---|
| 87,08 | 8,85 | 1,44 | 0,60 | 2,03. |

Die merkwürdigste Substanz dieses Meteoriten ist ein sehr harter, matt schwarzer Kohlenwasserstoff von bedeutender H. 9. der an einer Stelle eine Ausscheidung von 3 mm Breite bildet. Vf. bezeichnet dieselbe als einen „schwarzen Diamant, in etwas angewittertem Zustande". Wegen geringer Menge des zur Verfügung stehenden Materiales konnte weiteres hierüber nicht festgestellt werden. Der vorstehend beschriebene Meteorit repräsentiert einen neuen Typus für Chile und nähert sich schon auch in seinem äufseren Aussehen dem Steine von Alfianello bei Brescia. (MJa. 1889. II. 171—80. [15/6. 89.] Würzburg.) SAUER.

## Patente.

**Leipziger Anilinfarbenfabrik Beyer & Kegel**, Lindenau-Leipzig. *Darstellung der Disulfo-, resp. Dicarbonsäuren der Diamidoazobenzidine und Diamidoazotolylene.* Unter Diamidoazobenzidinen sind Verbb. der Formel I. nur unter Diamidoazotolylenen solche der Formel II. zu verstehen:

I. $C_6H_4—N=N—C_6H_4—NH_2$
$C_6H_4—N=N—C_6H_4—NH_2$

II. $C_6H_3(CH_3)—N=N—C_6H_3(CH_3)NH_2$
$C_6H_3(CH_3)—N=N—C_6H_3(CH_3)NH_2$

Die Sulfo-, resp. Carbonsäuren dieser Körper bilden sich nicht in wss. Lsg., vielmehr ist es notwendig, um ein technisch befriedigendes Resultat zu erhalten, die Kuppelung von Tetrazodiphenyl. resp. Tetrazoditolyl mit m- und p-Sulfanilsäure, o-, m- u. p-Amidobenzoësäure, o- und p-Toluidin-m-sulfosäure und der technischen Xylidinmonosulfosäure in alkohol. Lsg. vorzunehmen. (Pbl. 11. 126. DRP. 49 363. 7/8. 87.)

**Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation**, Berlin. *Darstellung von Thionaphtolsulfosäuren.* Erhitzt man Salze der SCHÄFFER'schen β-Naphtolsulfosäure mit Schwefelalkalien unter Druck auf ca. 200°, so erhält man eine Thionaphtolsulfosäure (A), deren Natronsalz durch Aussalzen in Form ockergelber krystallinischer Flocken abgeschieden wird.

Eine von der Säure A verschiedene Thionaphtolsulfosäure (B) wird erhalten, wenn alkal. Lsgg. der SCHÄFFER'schen β-Naphtolsulfosäure mit Schwefel gekocht werden. Das Natronsalz dieser Säure wird durch Aussalzen als weifslichgelbe M. abgeschieden. (Pbl. 11. 58. DRP. 50 077. 5/2. 89.)

**Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.**, Elberfeld. *Darstellung von Diamidoditolylenoxyd.* Ebenso wie nach dem Hauptpatent das Diamidodiphenylenoxyd dargestellt wird, läfst sich auch Diamidoditoluylenoxyd erhalten, indem man die o-Tolidindisulfosäure, welche man durch Umlagerung der durch alk. Reduktion von o-Nitrotoluolsulfosäure zu gewinnenden Hydrazotoluolsulfosäure erhält, mit Alkali verschmilzt. (Pbl. 11. 58. DRP. 50 140. 9/5. 89.)

**Gesellschaft für Chemische Industrie**, Basel. *Darstellung von Dimethyl-α amidonaphtol.* Die durch Sulfurierung von Dimethyl-α-Naphtylamin mit schwach rauchender Schwefelsäure erhaltene Dimethyl-α-naphtylaminmonosulfosäure wird an Stelle der β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure nach dem Verfahren des Patentes Nr. 47816

mit Atzalkalien verschmolzen. Das erhaltene Dimethyl-$\alpha$-amidonaphtol krystallisiert aus Schwefelkohlenstoff oder einem Gemenge desselben mit Lg. in sechseitigen Täfelchen vom F. 112°. (Pbl. **11**. 58. DRP. 50142. 1/6. 89; Zus.-Pat. zu 47816. 15/12. 88; **89**. II. 832.)

**N. Juvalta**, Basel, Schweiz. *Darstellung von chlorierten, bromierten und jodierten Phtalsäuren.* Tetrachlor-, Tetrabrom-, Tetrajodphtalsäuren werden erhalten, indem man Phtalsäureanhydrid mit rauchender Schwefelsäure von 50—60% Anhydridgehalt bis ca. 60° erwärmt und, unter Zusatz einer geringen Menge Jod, Chlor durchleitet oder Brom, bezw. Jod hinzufügt und die Temperatur allmählich auf 180—200° steigert. — Dibromphtalsäure wird in analoger Weise unter Verringerung der zuzusetzenden Brommenge erhalten. — Wendet man als Ausgangsprodukt Dichlorphtalsäureanhydrid an und behandelt dieses mit rauchender Schwefelsäure und Brom, so entsteht Dichlordibromphtalsäure. (Pbl. **11**. 72. DRP. 50177. 10/1. 89.)

**Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.**, Elberfeld. *Darstellung von Alizarinblaumonosulfosäure aus der Anthrachinon-$\alpha$-disulfosäure.* Aus Flavopurpurinschmelze läßt sich durch Zersetzen mit Säuren leicht eine Alizarinmonosulfosäure erhalten, welche der Anthrachinon-$\alpha$-disulfosäure entspricht. Diese wird in schwefelsaurer Lsg. mit Salpetersäure nitriert und die Nitroverbindung mit Zinnchlorür reduziert. Ein Gemenge dieser Mononitro- und Monoamidoverbindungen eignet sich vorzüglich bei Anwendung der SKRAUP'schen Synthese zur Darst. einer Alizarinblaumonosulfosäure, welche die Eigenschaft besitzt, Baumwolle auch ohne Anwendung von Disulfit zu drucken. Die Nitroalizarlin-$\alpha$-monosulfosäure kann bei der Synthese auch durch andere Nitrokörper, wie Nitrobenzol, Nitrophenol etc. ersetzt werden. (Pbl. **11**. 59. DRP. 50164. 21/10. 88.)

**Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning**, Höchst a. M. *Darstellung grüner Farbstoffe aus der Malachitgrünreihe.* Es werden noch andere m-Oxytetralkyldiamidotriphenylmethane, u. zwar unsymmetrisch substituierte, nach den im Hauptpatente angegebenen Verfahren hergestellt, in Sulfosäuren verwandelt und diese zu Säurefarbstoffen oxydiert, nämlich:

m-Oxytrimethylbenzyl-Diamidotriphenylmethan,
m-Oxytriäthylbenzyl-D.,
m-Oxydimethyläthylbenzyl-D.,
m-Oxydiäthylmethylbenzyl-D.,
m-Oxyäthylmethyldibenzyl-D. (symmetrisch),
m-Oxymethyläthylmethylbenzyl-D.,
m-Oxymethyläthyläthylbenzyl-D.,
m-Oxydimethyldibenzyl-D. (unsymmetrisch),
m-Oxydiäthyldibenzyl-D. (unsymmetrisch),
m-Oxyäthylmethyldibenzyl-D.

(Pbl. **11**. 112. DRP. 50286. 28/3. 89. — Zus.-Pat. zu 46384. 18/8. 88. **89**. I. 832.)

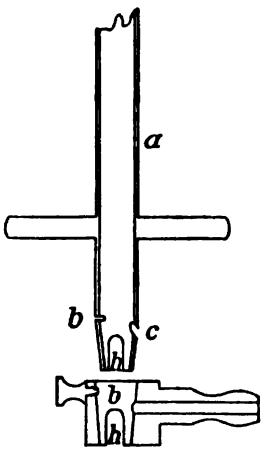
**Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning**, Höchst a. M. *Darstellung grüner und blaugrüner Farbstoffe aus der Malachitgrünreihe.* Während die blaugrünen Farbstoffe des Hauptpatentes als die Sulfosäuren von m-Amidotetralkyldiamidotriphenylcarbinolen anzusehen sind, stellen die neuen Farbstoffe, welche eine grünere Nüance als jene zeigen, die in der m-Amidogruppe mono-, bezw. dialkylierten analogen Produkte dar. Zu ihrer Darstellung werden die m-Amidotetralkyldiamidotriphenylmethane mit Alkylhalogeniden behandelt u. die so erhaltenen Substitutionsprodukte nach dem Verfahren des Hauptpatentes weiter verarbeitet. (Pbl. **11**. 112. DRP. 50293. 21/4. 89. — Zus.-Pat. zu 48523. 13/10. 88. **90**. I. 416.)

**A. Sommer**, Berkeley, Kalifornien. *Darstellung von haltbaren neutralen Verbindungen aus Fettkörpern und Chlorschwefel.* Um bei Darstellung dieser Verbindungen, welche bekanntlich durch ihre Elastizität und Zähigkeit dem vulkanisierten Kautschuk gleichen und als Ersatzmittel oder Beimischung zu Kautschuk benutzt werden können, die Heftigkeit der Reaktion zu mildern, kühlt man entweder den Fettkörper vor dem Zusatz des Chlorschwefels ab oder setzt eine etwa gleiche Menge von einem indifferenten, nur schwer flüchtigen Verdünnungsmittel (Paraffin, Vaseline,

Paraffinöl, Petroleum oder Kokosnufsöl) zu. Ferner wird die bei der Reaktion sich bildende Salzsäure und sonst etwa vorhandene Säure nicht, wie früher bisweilen, durch Waschen der granulierten festen Massen mit Wasser entfernt, was nur schwierig auszuführen ist, sondern die Säuren werden sofort bei ihrer Entstehung im Laufe der Reaktion durch ein Neutralisationsmittel, besonders an der Luft zerfallenen Kalk unschädlich gemacht; oder dies geschieht nach Beendigung der Reaktion durch Hindurchtreiben von trockener Luft oder Gasen, welche basische Stoffe, z. B. Ammoniak, Trimethylamin oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe, z. B. Propylen, enthalten, oder durch direkte Beimischung von Neutralisationsmitteln, z. B. Soda, oder von Terpentinöl oder flüssigen ungesättigten Kohlenwasserstoffen. (Pbl. **11**. 127. DRP. 50282. 5/9. 88.)

**W. Grillo** und **M. Schröder**, Neumühl-Hamborn, Rheinland. *Extraktion von Fetten und Ölen mittels schwefliger Säure.* Die komprimierte schweflige Säure besitzt zwar ein geringeres Lösungsvermögen für Fette und Öle als Benzin und Schwefelkohlenstoff, läfst sich aber ohne Anwendung von Dampf wieder vollständig aus den Extrakten entfernen, ist bekanntlich durchaus nicht feuergefährlich wie jene gebräuchlichen Lösungsmittel und wirkt schliefslich auch noch stark bleichend und desinfizierend, was besonders bei der Entfettung von Knochen zur Darstellung von Leim von Vorteil ist. Die Extraktion ist bei 30—40° C. (5—6 Atmosphären Druck) und demgemäfs in Apparaten, welche solchen Druck ertragen können und mit Manometer und Sicherheitsventil versehen sind, vorzunehmen; im übrigen können die Apparate den in vielfachen Ausführungen bekannten Fettextraktionsapparaten mit Rückflufskühler und fortwährender Verdampfung und Kondensation des Lösungsmittels nachgebildet werden. (Pbl. **11**. 127. DRP. 50360. 13/6. 89.)

**M. A. Krause**, Hamburg, und **J. Lewandowski**, Gnesen. *Darstellung eines Schmiermittels.* Zur Herstellung dieses „Caloricid" genannten Schmiermittels löst man 40 g gelbes oder rotes Blutlaugensalz in wenig Wasser, setzt 4 g Eisenchlorid hinzu, rührt 60 g Schwefel ein, trocknet das Gemisch zu Pulver ein und verreibt es mit 200 g Rüböl. Das neue Schmiermittel soll bei heifs gelaufenen Zapfenlagern angewandt werden; das Blutlaugensalz wirkt dabei angeblich härtend auf die Eisenteile, während das Eisenchlorid lediglich dazu dient, dem Präparat infolge der Bildung von Berliner Blau eine blaue Färbung zu erteilen. (Pbl. **11**. 127. DRP. 50428. 10/7. 89.)




**L. Reimann**, Berlin. *Bunsenbrenner.* Der untere, seitlich mehrfach durchbrochene verjüngte Teil *b* (nebenst. Fig.) des im Untergestell drehbaren Brennerrohres *a* dient als Hahn zum gleichzeitigen Regeln des Gas- und Luftzuflusses. Das Gas tritt aus dem Zuflufskanal des Untergestelles durch eine der seitlichen schrägen Durchbohrungen *c* ohne jedes Mundstück unmittelbar in das Innere des Brennerrohres, während die Luft durch die tiefer gelegenen Öffnungen *h* zutritt. (Pbl. **11**. 113. DRP. 50448. 20/2. 89.)

**J. Hauff**, Feuerbach bei Stuttgart. *Verfahren, mittels Kresotinsäure Häute und Felle von Kalk zu befreien und zu schwellen.* Bei der Ausführung des durch das Hauptpatent geschützten Verfahrens hat sich gezeigt, dafs die Wirkung der Kresotinsäure unter Umständen eine zu kräftige sein kann. Es wurden daher Versuche mit anderen Säuren angestellt u. dabei gefunden, dafs da, wo keine schwellende Wirkung beabsichtigt ist, zum Entkalken auch Salicylsäure, Mischungen von Salicylsäure und Kresotinsäure oder von Salicylsäure und Oxynaphtoësäure oder von Kresotinsäure und Oxynaphtoësäure Verwendung finden können. (Pbl. **11**. 113. DRP. 50480. 15/6. 89.)

**K. Oehler**, Offenbach a. M. *Darstellung zweier Diamidobenzenylamidophenylmercaptane.* Läfst man auf 1 Mol. Benzenylamidophenylmercaptan in Schwefelsäurelösung 2 Mol. Salpetersäure einwirken, so entsteht ein Gemenge von zwei isomeren

Dinitroverbindungen, welche durch die bekannten Reduktionsmittel in Diamidoprodukte übergeführt werden. Zur Trennung dieser letzteren benutzt man den Umstand, daſs das Oxalat der einen Base von heiſser, wässeriger Oxalsäurelösung nur spurenweise aufgenommen wird, während dasjenige der anderen dadurch leicht und vollständig gelöst wird. — Die Base aus dem schwerlöslichen Oxalat krystallisiert aus Alkohol in glänzenden Nadeln von F. 255—256°, während die andere ebenfalls aus Alkohol in Nadeln krystallisierende in 208° schmilzt. Beide Basen liefern Disazoverbindungen, welche bei der Kombination mit Aminen und Phenolen und dergleichen im alkalischen Bade färbende Baumwollfarbstoffe liefern. (Pbl. **11**. 147. DRP. 50486. 16/7. 89.)

**Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering)**, Berlin. *Darstellung von Chloralformamid.* Die Darstellung des als Hypnotikum, Desinfektions- und Konservierungsmittel anzuwendenden Chloralformamids geschieht durch Einwirkung von Chloral auf Formamid im Verhältnis ihrer Molekulargewichte bei gewöhnlicher Temperatur. Auch kann die Darstellung durch Behandlung von Chloralammoniak mit irgend einem Ameisensäureester bei mäſsiger Temperatur geschehen. (Pbl. **11**. 164. DRP. 50586. 3/5. 89.)

**H. A. Seegall**, Berlin. *Aufschlieſsung chromhaltiger Materialien.* Um bei dem Aufschlieſsen chromhaltiger Materialien mittels Alkalidisulfaten die Chrommaterialien in dem geschmolzenen Disulfat in Suspension zu erhalten, wird der Schmelze ein Zusatz eines bei ca. 600° nicht schmelzenden und sich nicht zersetzenden Körpers, z. B. Schwerspat, gegeben. Dadurch soll das Entweichen von unbenutzten Schwefelsäureanhydriddämpfen verringert werden. (Pbl. **11**. 164. DRP. 50501. 9/3. 89.)

## Notizen.

**G. Cesaro**, *Über die Flächen an optisch einaxigen Krystallen, welche koinzidierende Strahlen bei der Brechung geben können.* (BMfr. **12**. 401—19. 13/6.* 3/6. 89. Lüttich.) NIES.

**Fr. Haag**, *Anordnung der Massenpunkte in den Flächen regulärer Krystalle.* (ZKr. **15**. 585—95. 12/6. 89. Rottweil.) NIES.

**T. Egleston**, *Catalogue of Minerals and Synonyms alphabetically arranged for the use of Museums.* (Washington 1889. Nr. 33 des Bull. U. S. National-Museum. 198. Sten.) NIES.

**Nekrolog** *von C. H. Cook*, Staatsgeologe von New-Jersey. (Sil. [3.] **38**. 489 bis 99. 1/12. 89.) NIES.

**Nekrolog** *von L. Lesquereux*, Paläophytologe, geb. in der Schweiz, später in Nordamerika. (Sil. [3.] **38**. 499—500. 1/12. 89.) NIES.

**Nekrolog** *von J. P. Joule*, dem berühmten englischen Physiker (mechanische Wärmetheorie.) (Sil. [3.] **38**. 500. 11/12. 89.) NIES.

**L. Fletcher**, *Die Renaissance der britischen Mineralogie.* Eine übersichtliche Geschichte der neueren Forschungen auf dem Gebiete der Mineralogie in England mit besonderer Bezugnahme auf die „Mineralogical Society". (MMag. **8**. 138—45. 1/3. 89. 30/10.* 88. London.) NIES.

**A. Seyferth**, *Verfahren zum Decken von Krystallen, z. B. Zuckerkrystallen, mittels Paraffinöl oder dergl.* (ÖU. **18**. 640—42.)

**F. Lafar**, *Zuckertechnische Notizen von der Pariser Weltausstellung 1889.* 1. Betriebsresultate der Zuckerfabrik zu Bourdon bei Clermont-Ferrand. 2. Über einige russische Rüben- und Zuckerproben. 3. Über Sorghumzucker, gewonnen nach dem Verfahren von M. G. MONSELISE. (ÖU. **18**. 609—18.)

Schluſs der Redaktion: den 18. März 1890.

# Chemisches Central-Blatt.

1890 Band I. No. 15. 9. April.

## Anorganische Chemie.

**G. Lunge** und **M. Isler**, *Neue Bestimmung der spezifischen Gewichte von Schwefelsäuren verschiedener Konzentration.* Vf. hatte im Verein mit NAEF (ChJ. **83**. 37) die Volumgewichte der höchst konz. Schwefelsäuren durch eine mit möglichst grofser Sorgfalt ausgeführte neue Bestimmung ermittelt und eine kleine Tabelle über die Konzentrationen von 90 bis 100% aufgestellt, die seither ziemlich allgemein angenommen wurde, da die entsprechenden Zahlen von BINEAU und KOLB sich als falsch erwiesen hatten. LUNGE und neuerdings WOLFBAUER (Briefl. Mitt. an ersteren) haben indessen beobachtet, dafs auch die niedrigeren Konzentrationen in KOLB's Tabelle nicht durchaus zuverlässig seien, und die Vff. haben deshalb letztere nach dem von LUNGE und NAEF angewandten Verfahren (ChJ. **83**. 39) einer sorgfältigen Revision unterzogen. Alle Bestimmungen wurden je zweimal hintereinander bei 13°, 15° und 17° angestellt und nach der von KOHLRAUSCH angegebenen Formel auf W. von 4° und den luftleeren Raum reduziert. Die erreichte Genauigkeit ist nach den Vff. mindestens $\pm$ 0,0002, wenn nicht $\pm$ 0,0001. Die Mittel der Analysen u. Volumgewichtsbestimmungen waren folgende:

| Gehalt an $H_2SO_4$ % | $D^{15}_4$. (Luftl.) | Gehalt an $H_2SO_4$ % | $D^{15}_4$. (Luftl.) |
|---|---|---|---|
| 0,09 | 0,9998 | 42,67 | 1,3302 |
| 0,22 | 1,0008 | 46,94 | 1,3700 |
| 0,91 | 1,0055 | 51,38 | 1,4118 |
| 1,85 | 1,0120 | 55,15 | 1,4513 |
| 3,31 | 1,0218 | 59,03 | 1,4933 |
| 6,18 | 1,0414 | 63,14 | 1,5364 |
| 11,76 | 1,0811 | 66,65 | 1,5791 |
| 15,60 | 1,1091 | 69,70 | 1,6128 |
| 20,08 | 1,1432 | 73,60 | 1,6596 |
| 23,61 | 1,1711 | 83,38 | 1,7705 |
| 27,42 | 1,1996 | 88,30 | 1,8116 |
| 31,15 | 1,2302 | 90,85 | 1,8243 |
| 35,15 | 1,2658 | 95,88 | 1,8406 |
| 38,57 | 1,2946 | | |

Die von den Vff. aus diesen Werten konstruierte Kurve verläuft viel regelmäfsiger als die KOLB'sche und läfst irgendwelche Abweichungen von einer wirklichen Kurve nicht erkennen bei einem Koordinatensystem, bei welchem in den Abscissen jedes Prozent 10 mm einnimmt, während in den Ordinaten 1 mm gleich einer Differenz von 0,0005 in D. war. Durch graphische Interpolation wurde hieraus die „Tabelle der spezifischen Gewichte von Schwefelsäurelösungen nach LUNGE und ISLER" berechnet, welche nach folgendem Schema aufgestellt ist:

| $D^{15}_4$. Luftl. Raum | Grad Beaumé (rationell) | Grad Twaddell | 100 Gewtle. entsprechen bei chemisch reiner Säure: % $SO_3$ | % $H_2SO_4$ | % 60grād. Säure | % 50grād. Säure | 1 l enthält kg bei chemisch reiner Säure $SO_3$ | $H_2SO_4$ | 60grād. Säure | 50grād. Säure |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,000 | 0 | 0 | 0,07 | 0,09 | 0,12 | 0,14 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 |
| ⋮ | ⋮ | ⋮ | ⋮ | ⋮ | ⋮ | ⋮ | ⋮ | ⋮ | ⋮ | ⋮ |
| 1,8385 | | | 81,59 | 99,95 | 128,08 | 159,92 | 1,500 | 1,838 | 2,355 | 2,940 |

Die Tabelle der Vff. schreitet nicht wie bei Kolb nach Beaumé-Graden fort, sondern nach Intervallen von 0,005 in D. (also den englischen Twaddell-Graden), von 1,820 ab in kleineren Intervallen. Der von Kolb benutzten „rationellen Beaumé-Skala liegt die falsche Annahme zu Grunde, dafs das reine Schwefelsäurehydrat $D^{15}$. 1,842 besitze, oder, nach Interpretation anderer, dafs man den Grad 66 mit D. 1,842 für die konz. „englische" Schwefelsäure setzt, deren Konz. jedoch von 92 bis 96% $H_2SO_4$ wechselt. Angesichts dieser Unzuträglichkeiten haben die Vf. die DD. als unverrückbare Grundlage gewählt. Die Prozente sind zwar auf $^1/_{100}$ angegeben, aber nur zur genaueren Bestimmung der 1. Dezimale. Die wirkliche Genauigkeit ist nur $\pm$ 0,05%. (Bei gewöhnlichen schon sehr sorgfältig ausgeführten Analysen kann man nur auf $\pm$ 0,1% rechnen.) Die Zahlen der Tabelle gelten nur für chemisch reine Säure. Die Abweichungen hiervon sind bei den Säuren bis ungefähr 1,75 nur unbedeutend und können in der Praxis vernachlässigt werden; bei stärkeren Säuren aber sind stets so viele Verunreinigungen vorhanden, dafs D. immer erheblich höher als auf der Tabelle ausfällt. Bei einer Säure von 1,840 ist ein Gehalt von 95,6% nicht zu erwarten. Die Beobachtungen müssen bei 15° oder möglichst nahe daran angestellt werden; anderenfalls sind sie nach der Tabelle in Lunge's Taschenbuch für die Sodafabrikation etc. S. 102 ff. zu korrigieren. (ZAng. **90**. 129—36.) Hefelmann.

**Bertram Blount**, *Der Entzündungspunkt des Schwefels.* Vf. macht darauf aufmerksam, dafs in der Litteratur sich sieben verschiedene Angaben über den Entzündungspunkt des Schwefels befinden, die von 115—293° C. variieren. (ChN. **61**. 85.) Bodländer.

**W. R. Hodgkinson**, *Der Entzündungspunkt von Schwefel.* In Beziehung auf die obige Bemerkung von Blount meint Vf., dafs die Unterschiede in den Angaben keinesfalls darauf beruhen können, dafs etwa die verschiedenen Modifikationen des Schwefels verschiedene Entzündungspunkte besitzen, da nach des Vf. Ansicht Schwefel nur als Dampf verbrennt. Auf geschmolzenem Salpeter, F. 339°, verbrennt S nicht, sondern sublimiert; kochenden S kann man durch Luft in W. gießen (zur Herstellung der elastischen Modifikation) ohne dafs Entzündung eintritt, wiewohl K. des S 448° ist. Vermutlich beruhen die Irrtümer früherer Beobachter darauf, dafs S ein sehr schlechter Wärmeleiter ist und wenn er an einer Stelle höher erhitzt ist, sich schnell entzündet. (ChN. **61**. 95—96.) Bodländer.

**J. Rutherford Hill**, *Der Entzündungspunkt des Schwefels.* Zur Entscheidung der von Blount (s. o.) angeregten Frage erhitzte Vf. S im $H_2SO_4$-Bade und leitete erhitzte Luft durch den geschmolzenen S. Es trat immer Entzündung des Schwefels bei 248° ein, was mit dem von Watt angegebenen Werte, 250°, nahe übereinstimmt. (ChN. **61**. 125—26.) Bodländer.

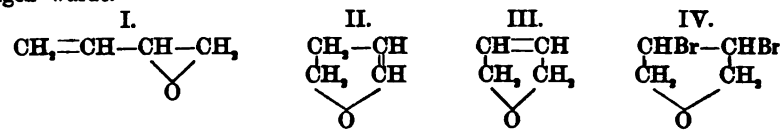
**C. Chabrié**, *Dampfdichte der Selenchloride.* Wie Vf. in seiner letzten Arbeit (**90**. I. 377) gezeigt hat, zerfällt das Chlorid $SeCl_4$ bei höherer Temperatur in $Se_2Cl_2$ und freies Chlor. Indes haben Evans u. Ramsay schon vor längerer Zeit (**84**. 372) die hiervon abweichende Meinung ausgesprochen, dafs das $SeCl_4$ in freies Chlor und freies Selen sich dissoziiere. Um diese Auffassung zu widerlegen, tauchte Vf. eine

$SeCl_4$ enthaltende Röhre plötzlich in ein auf 300° erhitztes Ölbad. Bildet sich dabei, wie Vf. annimmt, Chlor und ein flüchtiges chlorärmeres Selenchlorid, so werden sich beide in den kälteren Teilen des Rohres wieder verbinden, bildet sich aber Se und Cl, so wird sich letzteres entwickeln und das Se, welches erst bei 665° destilliert, wird auf dem Boden der Röhre zurückbleiben. Letzteres trat indes bei dem Vers. nicht auf. Die DD. des $Se_2Cl_2$, welche Vf. bei 360° bestimmte, ergab mit dem theoretischen sehr nahe übereinstimmende Werte, was gleichfalls für den Vf. und gegen Ramsay und Evans spricht. (Cr. **110**. 460—62. [3/3.*].) Sachsse.

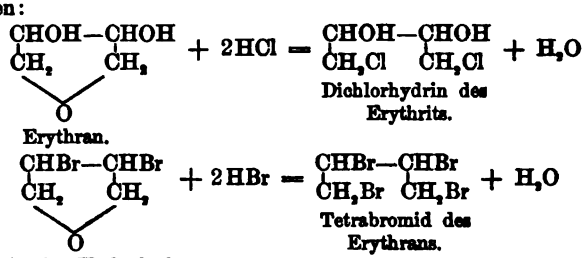
**A. Bettendorff**, *Studien über die Erden der Cerium- und Yttriumgruppe.* Die Orthite, von welchen alle wechselnde Mengen der Erden der Cerium- und Yttriumgruppe und viele aufserdem noch Thorerde enthalten, werden zur Abscheidung der seltenen Erden folgendermafsen behandelt. Es werden zur Entfernung des Ceroxyds und der Thorerde die Nitrate zunächst mit der sechsfachen Menge von Kaliumnitrat geschmolzen (Debraye, Cr. **96**. 828), worauf die Scheidung der Erden der beiden Gruppen nach dem vom Vf. etwas geänderten Mosander'schen Verfahren mittels Kaliumsulfat geschieht. Diese Trennung wird, da einige Oxyde der Ceriumgruppe, resp. deren Doppelsulfate nur sehr langsam und nur durch starkes Schütteln aus einer gesättigten Lsg. von Kaliumsulfat gefällt werden, in mit Korken verschliefsbaren Flaschen vorgenommen, welche mit heifsgesättigter Kaliumsulfatlsg. unter Zugabe des Chlorids oder des Nitrats der Erden zum Teil gefüllt werden. Sind die beiden Gruppen getrennt und aus den Doppelsulfaten die Erden abgeschieden, so beginnt die Trennung der einzelnen Bestandteile voneinander, wozu Vf. die Methode der partiellen Zers. der Nitrate benutzte. Die Nitrate der Yttererden lassen sich, da der Schmelzpunkt weit vom Zersetzungspunkt liegt, in gröfseren Mengen zu einer klaren Fl. im Platintiegel über freiem Feuer schmelzen, während bei den Nitraten der Ceriterden der Platintiegel hierbei in einen Porzellantiegel (mit Platindraht umwunden) mit 1—2 mm Zwischenraum eingestellt werden mufs. Die Zers. zu basischem Nitrat beginnt beim stärkeren Erhitzen, was sich durch Auftreten von Krystallblättchen an der Oberfläche der Schmelze zu erkennen giebt, worauf der Tiegelinhalt in eine Platinschale gegossen, in W. gelöst, das basische Nitrat abfiltriert, dann eingedampft und zur zweiten partiellen Zers. durch Erhitzen geschritten wird. So läfst sich alles Lanthan abscheiden, welches von dem ihm noch beigemengten Didym (geringe Menge) durch fraktionierte Krystallisation der Ammoniumnitrate — Lanthanammoniumnitrat ist schwerer l. — getrennt wird. Aus vom Vf. ausgeführten Äquivalentbestimmungen berechnet sich das Atomgewicht des Lanthans zu R 92,19 oder R‴ 138,28 (R‴ 138,22 nach P. T. Cleve). Bei Unters. des Funkenspektrums des Lanthanchlorürs zeigte sich im allgemeinen eine Übereinstimmung der Wellenlängen mit den R. Thalèn'schen Zahlen, jedoch auch Unterschiede, indem die Linien $\lambda$ 4824, $\lambda$ 4655, $\lambda$ 4086 kaum gefunden wurden, und sind die vom Vf. gemessenen Linien in einer Tabelle enthalten. Die vom Lanthan befreiten Nitrate (s. o.) enthalten alle Didym- und Samarerde, ferner Gadolin- und Terbinerde. Hinsichtlich des Didyms sei bemerkt, dafs Vf. bei der spektroskopischen Prüfung der bei der Reindarstellung des Lanthandoppelsalzes (s. o.) erhaltenen Mutterlaugen die Trennung des Auer von Welsbach'schen Neodidyms von Praseodidym beobachtete. Die rosarote Färbung der Didymsalze oder deren Lagg. bei Gaslicht erklärt sich aus der Wirkung komplementärer Farben aufeinander und aus dem Mangel des Gaslichtes an denjenigen Lichtstrahlen, die vom Praseodidym reflektiert werden. Dem letzteren kommen die Absorptionsstreifen $\lambda$ 5917 und 5871, $\lambda$ 4813, $\lambda$ 4687, $\lambda$ 4452 zu, ist aber nach den Unterss. von Nilson und G. Krüss (**87**. 1188) neben Neodidym wahrscheinlich ebenfalls ein Gemenge verschiedener Erden. (A. **256**. 159—70. 24/1. [Nov. 89.] Bonn.) Wachter.

## Organische Chemie.

**E. Grimaux** und **Ch. Cloez**, *Derivate des Erythrits.* Unter den zahlreichen Prodd., welche HENNINGER aus dem Erythrit durch Einw. von Ameisensäure gewonnen hat, ist namentlich das *Hydrofurfuran*, $C_4H_6O$, wegen seiner Beziehungen zum Furfuran von Interesse. Die Konstitution dieser Substanz ist noch nicht aufgeklärt u. seine Beziehungen zum Erythrit noch nicht genauer bekannt. Beide Punkte wollen die Vff. durch die Umwandlungen des Hydrofurfurans aufklären. Statt der gewöhnlich angenommenen Formeln für diese Substanz (I und II) glauben Vff., vielmehr die Formel III annehmen zu müssen, wonach für das Bromadditionsprodukt die Formel IV folgen würde.




Der Körper von der Formel IV würde der Dibromwasserstoffäther des Erythrans sein. Wie dieses durch Einw. von HCl sich in das Dichlorhydrin des Erythrits umwandelt, so müſste das Bromid des Hydrofurfurans mit HBr das Tetrabromid des Erythans geben:




Das Tetrabromid wurde in der That in der erwarteten Weise erhalten. Die obige Formel III für das Hydrofurfuran wird auch dadurch bestätigt, daſs man es durch Erhitzen des Erythrans mit Ameisensäure erhalten kann, wobei das Erythran seine beiden OH-Gruppen verliert. Der letzte Vers. beweist, daſs das Hydrofurfuran nicht direkt von dem Erythrit abstammt, sondern von dem Erythran, welches als zweiatomiger A. funktioniert. Um es darzustellen, ist es daher vorteilhafter, zuerst Erythran darzustellen und dieses durch Ameisensäure zu reduzieren.

Die Theorie läſst vier Dibromhydrine des Erythrits, $C_6H_8O_2Br_2$, voraussehen. Vff. haben davon eins, das Erythrolbromid, $CH_2BrCHBr—CHOH—CH_2OH$, erhalten, indem sie eine Lsg. von Br in Chlf. zu einer ebensolchen Lsg. von Erythrol, $CH_2=CH—CHOH—CH_2OH$ setzten und das Gemisch der freiwilligen Verdunstung überlieſsen. Das Bromid bildet harte hexagonale Krystalle, ll. in A., Ä. und Chlf., F. 81—82°. Ein anderes Bromhydrin, welches $CH_2BrCHOH.CHOH.CH_2Br$ zu sein scheint, wurde von CHAMPION durch Einw. von HBr auf Erythrit erhalten. Vff. haben den Vers. wiederholt und im allgemeinen die Angaben von CHAMPION bestätigt gefunden (Cr. **110**. 462—65. [3/3.*].) SACHSSE.

**Ernst Enke**, *Über Alkyloxylquartenylsäureäther.* Nach A. GEUTHER entstehen bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf Athyldiacetsäure die beiden krystallinischen Säuren $\beta$-Chlorquartenylsäure, $CH_2=CCl—CH_2—CO_2H$ und $\beta$-Chlortetracrylsäure, $CH_3—CCl=CH—CO_2H$, von welchen die erstere nach Vf. durch schnellere Einw. von $PCl_5$ auf Acetessigester in gröſserer Ausbeute neben der letzteren und dem

Äthergemische erhalten wird. Durch Einw. von mit Chlorwasserstoff gesättigten Alkoholen auf die β-Chlorquartenylsäure stellte Vf. zunächst folgende Äther dar: 1. *Äthyläther*, $CH_2{=}CCl{-}CH_2{-}CO_2.C_2H_5$ (K. 155—157°, gelbes Öl); 2. *Methyläther* (K. 139—141°, farblos); 3. *Propyläther* (K. 175—177°, D. 1,053, farblos, aromatisch riechend); 4. *Isobutyläther*, $C_8H_{13}ClO_2$ (K. 187°, D. 1,036, farblos).

Aus diesen Äthern wurden dann durch Ersatz des Chlors durch Alkyloxyde mittels Natriumalkoholaten folgende metamere Äther erhalten: 1. *β-Alkoxylquartenylsäuremethyläther*. a. *β-Methoxylverbindung*, $CH_2{=}C(OCH_3){-}CH_2{-}CO_2.CH_3$ (K. 175,8° korr., $D^{15}$.1,0235, farblose, ölige Fl.); b. *β-Äthoxylverbindung*, $C_7H_{12}O_3$ (F. 12°, K. 195,7° korr., D. 0,999, wasserhelle Krystalle); c. *β-Propoxylverbindung*, $C_8H_{14}O_3$ (K. 230,4° korr., D. 0,961, farblos); d. *β-Isobutoxylverbindung*, $C_9H_{16}O_3$ (K. 253,7° korr., D. 0,930, farblos). 2. *β-Alkoxylquartenylsäureäthyläther*: a. *β-Methoxylverbindung*, $CH_3{=}C(OCH_3){-}CH_2{-}CO_2.C_2H_5$ (K. 178,4°, $D^{15}$.1,039, farblose Fl.); b. *β-Äthoxylverbindung* (nach A. Koll: F. 29,5°, K. 195°, wasserhelle Krystalle); c. *β-Propoxylverbindung*, $C_9H_{16}O_3$ (K. 228,6° korr., $D^{15}$.0,938, farbloses Öl); d. *β-Isobutoxylverbindung*, $C_{10}H_{18}O_3$ (K. 247,3°, $D^{15}$.0,933, farblos); e. *β-Amyloxylverbindung*, $C_{11}H_{20}O_3$ (K. 254—260° unter geringer Zersetzung, farbloses, nach reifen Birnen riechendes Öl). 3. *β-Alkoxylquartenylsäurepropyläther*: a. *Methoxylverbindung*, $C_8H_{14}O_3$ (K. 180—182°, farbloses Öl, schwerer als W.); b. *Äthoxylverbindung*, $C_9H_{16}O_3$ (K. 205,3° korr., $D^{16}$.0,985, F. 18°, wasserhelle Krystalle; c. *β-Propoxylverbindung*, $C_{10}H_{18}O_3$ (K. 229,7° korr., D. 0,971, farbloses Öl); d. *β-Isobutoxylverbindung*, $C_{11}H_{20}O_3$ (K. 251,4° korr., $D^{15}$.0,962, farblose Fl.). 4. *β-Alkoxylquartenylsäureisobutyläther*: a. *β-Methoxylverbindung*, $CH_3{=}C(OCH_3){-}CH_2{-}CO_2.C_4H_9$ (K. 184,5° korr., farblos); b. *β-Äthoxylverbindung*, $C_{10}H_{18}O_3$ (F. 11°, K. 206,4° korr., $D^{15}$.0,975, farblose Tafeln); c. *β-Propoxylverbindung*, $C_{11}H_{20}O_3$ (K. 228,5° korr., $D^{15}$.0,955, farblose Fl.); d. *β-Isobutoxylverbindung*, $C_{12}H_{22}O_3$ (K. 249,8° korr., $D^{15}$.0,927, farblose Fl.). (A. **256**. 201—18. 24/1. [29/8. 89.] Jena. Chem. Univ.-Lab.) Wachter.

**Hermann Dubois**, *γ-Oxycapronamid* (siehe R. Fittig, 3. Abh. **90**. I. 672). Erhitzt man eine mit Ammoniak gesättigte absolut alkoh. Lsg. von Caprolakton mehrere Stunden auf 100°, oder behandelt man das Lakton mit konz. wss. Ammoniak, so erhält man in beiden Fällen dasselbe *γ-Oxycapronamid*, $CH_3{-}CH_2{-}CH(OH)(CH_2{-}CH_2{-}CONH_2)$ (F. 74°, farblose Prismen aus Chlf., ll. in W. und A., wl. in Ä. und $CS_2$). Das Amid wird schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Natronlauge und verd. Mineralsäuren unter Bildung von Caprolakton zers. Beim Erhitzen für sich beginnt die Zers. des Amids in Lakton und Ammoniak bei 158°, während das aus γ-oxycapronsaurem Barium dargestellte *γ-oxycapronsaure Ammonium*, $C_6H_{15}O_3N$ (F. 90°, krystallinische, sehr hygroskopische Substanz) schon bei 100° stürmisch Ammoniak entwickelt; auch im Exsikkator dissociert sich das trockene oxysaure Salz langsam unter Bildung von Caprolakton. (A. **256**. 152—55. 24/1. [15/9.] 89. Strafsburg. Chem. Univ.-Lab.) Wachter.

**L. J. Morris**, *Phenyl-γ-oxybutyramid* (siehe R. Fittig, 3. Abh. **90**. I. 672). In analoger Weise, wie bei dem Valerolakton (Rasch) und Caprolakton (Dubois), erhält man aus dem Phenylbutyrolakton mittels Ammoniak das *Phenyl-γ-oxybutyramid*, $C_6H_5{-}CH(OH)(CH_2{-}CH_2{-}CONH_2)$ (F. 86°, resp. bei aus W. erhaltenen Krystallen mit 1 Mol. Krystallwasser, F. 40°, farblose Prismen, ll. in sd. W., A., Chlf.). Letzteres beginnt bei 160° sich in Ammoniak, Phenylbutyrolakton und einen purpurroten Körper (geringe Menge) zu zersetzen. Mit konz. Salzsäure liefert das Amid ein sehr unbeständiges salzsaures Salz, $C_{10}H_{13}O_2N.HCl$ (Nadeln), welches an der Luft unter Zers. in Lakton und Salmiak zerfliefst. Das zum Vergleich dargestellte phenyloxybuttersaure Ammonium besitzt durchaus andere Eigenschaften, ist in W. sehr ll. und bleibt beim Verdunsten der Lsg. als amorphe M. zurück. (A. **256**. 155—57. 24/1. [15/9. 89.] Strafsburg. Chem. Univ.-Lab.) Wachter.

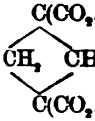
**L. J. Morris**, *Notiz über die Einwirkung von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure auf das Phenylbutyrolakton* (siehe R. Fittig, 3. Abh. **90**. I. 672). Beim Schütteln des Phenylbutyrolaktons mit den bei 0° gesättigten wss. Lsgg. der Halogenwasserstoffsäuren wird dasselbe mit derselben Leichtigkeit, mit welcher es aus der Phenylbrombuttersäure entsteht, in die betreffenden Substitutionsprodukte der Phenylbuttersäure zurückverwandelt. Auf diese Weise wurden erhalten: 1. Phenylchlorbuttersäure, $C_{10}H_{11}ClO_2$ (F. 70°, monokline Krystalle aus $CS_2$; 2. Phenylbrombuttersäure, $C_{10}H_{11}BrO_2$ (F. 69°), identisch mit der von Jayne aus der Phenylisocrotonsäure gewonnenen Säure; 3. Phenyljodbuttersäure, $C_{10}H_{11}JO_2$ (F. 77° unter Zers., farblose Tafeln aus Chlf.). Diese Verbb. werden durch reines W. schon bei gewöhnlicher Temperatur wieder in Phenylbutyrolakton zurückverwandelt. (A. **256**. 157—59. 24/1. [15/9. 89.] Strafsburg. Chem. Univ.-Lab.) Wachter.

**M. Guthzeit**, *Über Synthesen mittels Dicarboxylglutarsäureesters.* 1. Abhandlung: Oskar Dressel, *Über Dicarboxylglutarsäureester und seine Verwendbarkeit zur Synthese von dialkylsubstituierten Glutarsäuren und Körpern mit ringförmiger Kohlenstoffbindung.* Der Dicarboxylglutarsäureester, $(C_2H_5O.CO)_2CH—CH_2—CH(COOC_2H_5)_2$ (K. 196—200° bei 15 mm, farbloses Öl), welcher entweder durch Reduktion des Dicarboxylglutakonsäureesters mittels Zinkstaub und Essigsäure oder besser durch Einw. von Methylenjodid auf Natriummalonsäureester (**88**. 1113) dargestellt wird, liefert mit einer äth.-alkoh. Lsg. von 2 Mol. Natriumäthylat unter Zusatz von viel Ä. und PAe. eine weifse, flockige Fällung von *Dinatriumdicarboxylglutarsäureester*, $(C_2H_5OCO)_2.CNa—CH_2—CNa(COOC_2H_5)_2$, was mit den Beobachtungen Perkin's und Kleber's übereinstimmt; eine Mononatriumverbindung konnte dagegen nicht erhalten werden. Diese Natriumverbindung reagiert mit Alkyljodiden unter Bildung von dialkylsubstituierten Dicarboxylglutarsäureestern, zu welcher Rk. es aber nicht der festen Dinatriumverbindung bedarf, indem wie bei der Malonsäuresynthese das Natrium in der zwanzigfachen Menge A. gel., dann der Ester und hierauf etwas mehr als die berechnete Menge Alkyljodid hinzugegeben wird; die Rk. wird dann durch Erwärmen bis zur Neutralität vollendet. Diese Dialkylester liefern beim Verseifen mit Kalihydrat die betreffenden *Dialkyldicarboxylglutarsäuren*, welche beim Erhitzen über den F. in *Dialkylglutarsäuren*, $HOCO—CHR—CH_2—CHR—CO_2H$, übergehen. Es werden folgende Verbb. beschrieben: 1. *Dimethyldicarboxylglutarsäureester*, $(C_2H_5OCO)_2C(CH_3)—CH_2—C(CH_3)(CO_2.C_2H_5)_2$ (K. 191° bei 12 mm, farbloses Öl); 2. *Dimethyldicarboxylglutarsäure*, $C_9H_{12}O_8$ (F. 164° unter $CO_2$-Entwickelung, weifse, krystallinische M.); 3. *Dimethylglutarsäure*, $C_7H_{12}O_4$ (F. 90°, Krystalle) eine Pimelinsäure, aber nicht identisch mit einer der bekannten, wird auch durch Verseifung des Dimethyldicarboxylglutarsäureesters mit Schwefelsäure gewonnen; 4. *Diäthyldicarboxylglutarsäureester*, $C_{19}H_{32}O_8$ (F. 61°, K. 195° bei 12 mm, Säulen oder Tafeln, ll. in Ä., A. etc.; 5. *Diäthyldicarboxylglutarsäure*, $C_{11}H_{16}O_8$ (Zersetzungspunkt 163° unter $CO_2$-Entwickelung, strahlige M.); 6. *Diäthylglutarsäure*, $C_9H_{16}O_4$ (F. 63° unscharf), isomer mit der Azelainsäure; 7. *Dipropyldicarboxylglutarsäureester*, $C_{21}H_{36}O_8$ (F. 42°, K. 207—208° bei 12 mm, grofse Krystalle); 8. *Dipropyldicarboxylglutarsäure*, $C_{13}H_{20}O_8$ (F. 167° unter Zers.); 9. *Dipropylglutarsäure*, $C_{11}H_{20}O_4$ (F. 89° unscharf, Nadeln, isomer mit Brassylsäure); 10. *Diallyldicarboxylglutarsäureester*, $C_{21}H_{32}O_8$ (F. 30—31°, K. 213—215° bei 20 mm); 11. *Dibenzyldicarboxylglutarsäureester*, $C_{29}H_{36}O_8$ (K. 230—250° im Vakuum unter geringer Zers., dickflüssiges Öl). — In Übereinstimmung mit den Anschauungen Perkin's gelangt man durch Einw. von Brom auf die Dinatriumverbindung des Dicarboxylglutarsäureesters zu Kohlenstoffringen, und wurde so der *Trimethylentetracarbonsäureester* (1, 1, 2, 2):



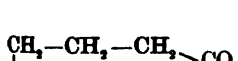
(F. 43°, K. ca. 187° bei 12 mm, Nadeln, ll. in Ä., A. etc.) erhalten, welcher beim Verseifen die *Trimethylentetracarbonsäure*, $C_7H_6O_8$ (Zersetzungspunkt 200° unter $CO_2$-Entwickelung) liefert,

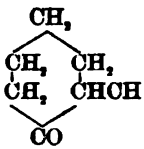
die ihrerseits beim Erhitzen in das *Trimethylendicarbonsäureanhydrid*: $CH_2<\begin{matrix}CH.CO\\CH.CO\end{matrix}>O$ (F. 56—57°, Nadeln) übergeht; letzteres giebt mit W. die erwartete *Trimethylendicarbonsäure*: $CH_2<\begin{matrix}CH-CO_2H\\CH-CO_2H\end{matrix}$ (F. 137°). Schliefslich wurde durch Einw. von Methylenjodid $CH_2J_2$, auf den Dinatriumdicarboxylglutarsäureester der *Tetramethylentetracarbonsäureester*:

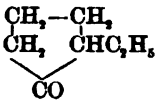


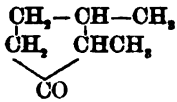
(K. 220—250° bei 15 mm unter Zers., farbloses Öl) gewonnen, welcher aber wahrscheinlich infolge einer geringen Verunreinigung nicht in die von Markownikoff u. Krestownikoff beschriebene Tetrylendicarbonsäure (F. 170°) übergeführt werden konnte. Diese Unterss. werden fortgesetzt. (A. **256**. 171—201. 24/1. [16/11. 89.] Leipzig. I. Chem. Univ.-Lab.) Wachter.

**Markownikoff**, *Derivate des Heptamethylens*. Nach Schorlemmer und Dale (**74**. 467; **82**. 37) entsteht durch Oxydation des Suberons normale Pimelinsäure. Spiegel hat dann (**82**. 166) nachgewiesen, dafs das Suberon ein Keton mit einer geschlossenen Kette ist, er erhielt durch Hinzufügen von HCN nach einer allgemeinen Methode die Säure $C_7H_{12}(OH)(CO_2H)$ und dann $C_7H_{12}CO_2H$. Es bleibt noch die Struktur des Radikals $C_7H_{13}$ aufzuklären. Schorlemmer und Dale glauben, dafs die Formel I für das Suberon wenig wahrscheinlich ist, weil nach neueren Untersuchungen sich niemals mehr als 6 Atome C zu einer geschlossenen Kette verbinden, und man kann daher nur zwischen II bis IV wählen.

I. 

II. 

III. 

IV. 

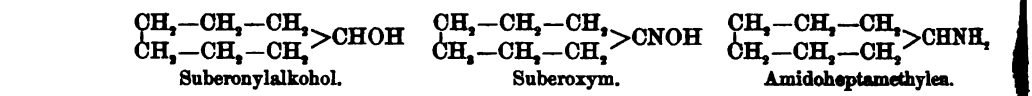
Die letzten drei Formeln erklären indes die Entstehung der normalen Pimelinsäure aus Suberon nur schwierig. Man möchte annehmen, dafs unter dem Einflusse des Oxydationsmittels (Salpetersäure) nicht allein Oxydation von $CH_2$ und CO stattfindet, sondern auch Reduktion von CH zu $CH_2$, während die Formel I die Bildung der Pimelinsäure durch den Bruch der Kette bei dem Carboxyl und die Oxydation der äufsersten C-Atome zu COOH erklärt.

Im Gegensatz zu Spiegel fand Vf., dafs sich das Suberon, $C_7H_{12}O$, leicht in alkoh. Lsg. mittels Na in seinen Alkohol, $C_7H_{14}O$, umwandeln läfst. Farblose, etwas dickliche Fl., unl. in W., mit einem etwas an Schimmel erinnernden Geruche, K. 184—185°, $D_{15}$.0,9595. Verbindet sich leicht mit Carbanil. Die Verb. bildet lange farblose Prismen, die bei 85° schm., sie ist *Phenylsuberonylurethan*, $C_7H_{12}O—CO—NHC_6H_5$. Durch Einw. von HCl und HJ auf den A. erhält man $C_7H_{13}Cl$, bez. $C_7H_{13}J$, letzteres reagiert mit einer alkoh. Kalilösung u. bildet den KW-stoff. $C_7H_{12}$ neben einer gewissen Menge des Suberonyläthyläthers $C_7H_{12}O.C_2H_5$. Der KW-stoff. $C_7H_{12}$, den man *Suberonylen* nennen kann, sd. bei 114,5°, hat wie alle Naphtene einen sehr starken Geruch und verbindet sich leicht mit Br.

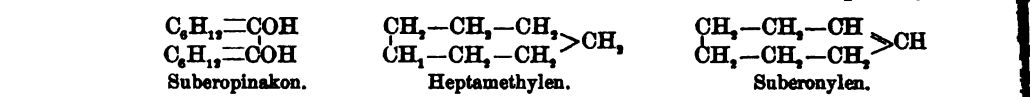
Erhitzt man den Suberonylalkohol mit starker HJ auf 230—235°, so erhält man den gesättigten KW-stoff. $C_7H_{14}$, *Heptamethylen*, K. 98—101°, $D_0$.0,7791, farblose Fl. von schwachem Geruche nach Bzl., wird von Br nicht angegriffen, auch nicht, wenn dieses etwas Bromaluminium enthält. Die Eigenschaften des Heptamethylens sind ziemlich dieselben wie die des Heptanaphtens.

Das mittels Hydroxylamin dargestellte *Suberoxym*, $C_7H_{13}NO$, l. sich in HCl und wird aus dieser Lsg. durch ein Alkali, welches es im Überschufs l., wieder ab-

geschieden. In alkoh. Lsg. mit Na behandelt, erhält man daraus das *Amidoheptamethylen*, $C_7H_{13}NH_2$, dickliche Fl. von starkem Geruch nach flüchtigen Alkaloiden. Mit anderen Ketonen teilt das Suberon die Eigenschaft, bei der Reduktion außer dem A. noch eine Fl. von höherem K. zu geben, wahrscheinlich das *Suberopinakon*. Die rationellen Formeln der beschriebenen Verbindungen sind die folgenden:



Suberonylalkohol. Suberoxym. Amidoheptamethylen.



Suberopinakon. Heptamethylen. Suberonylen.

(C. **110**. 466—68. [3/3.*].) SACHSSE.

**E. Sickenberger**, *Eine neue Gummiart.* Vf. teilt mit, daſs seit einiger Zeit von Buschir im persischen Golfe aus nach den kleinen Häfen an der Westküste des roten Meeres, direkt oder über Djedda, MM. eines Gummi verschickt werden, die zur Verfälschung des Kordofan-Hashabi-Gummi dienen. Es ist unl. in W. u. nur aufquellend wie Kirschgummi. Es rangiert wahrscheinlich unter „Persian Gum", das sich nach JULES MEYER's Verfahren in W. l. machen läſst. Es stammt von Prunusarten, vielleicht von Prunus Bopkarensis Rogle und Prunus Puddum Roxburgh. Im Aussehen gleicht es Ia-Hashabi auſserordentlich. (ChZ. **14**. 350.) HEFELMANN.

**C. F. Cross** u. **E. J. Bevan**, *Die Konstitution der Cellulose.* Durch Behandlung von Cellulose mit Acetylchlorid oder $HNO_3$ erhält man Triacetate, bezw. Trinitrate. Vff. haben bei Acetylierung in Ggw. von Zinkchlorid (**89**. II. 790 u. **90**. I. 21) Pentaacetat erhalten u. schlossen früher daraus, daſs die Cellulose fünf Hydroxylgruppen besitze. Vff. haben aber jetzt gefunden, daſs aus Cellulose beim Erhitzen mit 50%iger Lsg. von Zinkchlorid auf 120—135° Furfurol in ziemlich groſsen Mengen gebildet wird. Sie nehmen an, daſs ein Sauerstoff in der Cellulose ein Aldehyd-, bezw. Ketonsauerstoff sei, u. daſs die Bildung von Pentaacetaten in Ggw. von Zinkchlorid darauf beruhe, daſs durch Wasseraufnahme aus dem Aldehydsauerstoffe zwei Hydroxyle entstehen. Daſs ein Cellulosehydrat sich beim Behandeln mit Zinkchlorid bildet, haben Vff. (**90**. I. 584) gezeigt. Normale Cellulose hat also nur drei Hydroxylgruppen u. bildet Triacetate, das Hydrat hat fünf u. bildet Pentaacetate. (ChN. **61**. 123—24.) BODLÄNDER.

**S. M. Losanitsch**, *Bromanil.* Bromanil, $C_6Br_4O_2$, wird leicht durch Erhitzung von Tribromanilin mit konz. $HNO_3$ erhalten. Es ist ll. in h. Bzl., zl. in Eisessig, fast unl. in A. Es krystallisiert in schwefelgelben Tafeln u. wurde auch in deutlichen Krystallen erhalten, die nach ARZRUNI monoklin sind: a : b : c 1,3905 : 1 : 2,9335, $\beta$ 74° 26½'. Die Symmetrieaxe liegt in der Ebene der optischen Axen. Beim Kochen von Bromanil mit konz. $H_2SO_4$, in der es unl. ist, entsteht Bromanilsäure, deren Silbersalz, $C_6Br_2O_2(OAg)_2$, eine dunkelrote, amorphe M. bildet, u. deren Bariumsalz in braunen Säulen sich ausscheidet. Es wurden ferner das Anilid, das Toluid, das o-Toluid u. das Xylid der Bromanilsäure dargestellt. (JSI. **9**. 146—47. London. Sect. [3/2.*].) BODLÄNDER.

**Karl Kempff**, *Über die Einwirkung des Benzylamins auf das Methylenchlorid.* Alkylensubstituierte Amine, namentlich solche, welche durch Einw. des dihalogensubstituierten Methans auf Amine entstehen können, sind wenig bekannt. Die Unterss. des Vf.'s zeigten nun, daſs bei Anwendung von vollständig reinem Benzylamin und Methylenchlorid in der berechneten Menge, Erhitzen derselben in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade (ca. 12 Sdtn.) und rechtzeitiger Unterbrechung der Einw. als einziges Einwirkungsprod. Methylendibenzylamin neben salzsaurem Benzylamin nach folgenden Gleichungen erhalten wird:

1. $CH_2Cl_2 + 2C_7H_7NH_2 = CH_2<^{C_7H_7NH.HCl}_{C_7H_7NH.HCl}$

2. $CH_2<^{C_7H_7NH.HCl}_{C_7H_7NH.HCl} + 2C_7H_7NH_2 = CH_2<^{C_7H_7NH}_{C_7H_7NH} + 2C_7H_7NH_2.HCl.$

Methylendibenzylamin

Das *Methylendibenzylamin*, $C_6H_5CH_2NH—CH_2—NH—CH_2—C_6H_5$ (F. 45—46°, K. 225—230°, farbl., rhombische Säulen, unl. in W., ll. in abs. A. u. Ä.), reduziert Silber- und Quecksilberlsgg. und bildet mit Säuren schön krystallisierende Salze: z. B. $C_{15}H_{18}N_2(HCl)_2$ (F. 240—242°, farbl. monokline Blättchen). Eine Nitrosoverb. konnte mittels freier salpetriger Säure nicht erhalten werden; dagegen scheint Kaliumnitrit das salzsaure Methylendibenzylamin in salpetrigsaures Methylendibenzylamin überzuführen, aus welchem jedoch durch Destillation mit W. die Nitrosoverb. nicht entstand. Es findet im letzteren Falle eine Zers. statt, indem ein Teil des salpetrigsauren Methylendibenzylamins hierbei in seine Komponenten zerfällt. (A. **256**. 219—32. 24/1. [29/8. 89.] Jena. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

**P. Mohr**, *Über die Einwirkung von Anilin auf Benzolhexachlorid.* Bei der Erhitzung von 1 Mol. Benzolhexachlorid mit 12 Mol. Anilin auf 130° während 4—6 Stdn. im zugeschmolzenen Rohre konnte neben unverändertem Anilin, Benzolhexachlorid u. Anilinchlorhydrat eine kleine Menge — 0,5% des Benzolhexachlorids — einer in mikr. hexagonalen oder rhombischen Täfelchen krystallisierenden, mennigeroten Substanz der Zus. $C_{24}H_{21}N_3$ dargestellt werden. Der Körper ist *Triphenylamidinbenzol*, $C_6H_3(C_6H_5NH)_3$, hat F. 242° unter Zers.; ist ll. in Chlf., Bzl., Toluol, $CS_2$, wl. in Aceton, Ä., PAe., unl. in A. und W. Beim Kochen mit konz. $H_2SO_4$ entsteht ein Farbstoff, dessen Lsg. in verd. Säure blau mit kupferrotem Reflex ist. Die Lsg. wird durch Reduktionsmittel entfärbt und nimmt bei Zutritt der Luft sofort die frühere Färbung an. Eine Isolierung des Farbstoffes oder seines Reduktionsprod. gelang nicht. — Die Bildung des Triphenylamidins ist analog der des Äthylendiphenyldiamins, $C_2H_4(NHC_6H_5)_2$, aus Äthylenbromid und Anilin. Vermutlich wird als Zwischenprodukt Trichlorbenzol gebildet. (MCh. **11**. 22—27. Innsbruck. Lab. von LORRISCH. [16/1.*].) BODLÄNDER.

**Heinrich Goldschmidt** und **Yngve Rosell**, *Untersuchungen über die Oxyazo- und Amidoazoverbindungen.* I. *Oxyazoverbindungen.* Dieselben können hydroxylierte Azoverbb. oder Phenylhydrazone von Chinonen sein, z. B.:

I. $C_6H_4<^{OH}_{N:NC_6H_5}$ oder II. $C_6H_4<^{O}_{N:NHC_6H_5}$,

für beide Formeln lassen sich aus den bekannten Bildungsweisen und Rkk. Beweise beibringen. Vff. prüften das Verhalten gegen Phenylcyanat (vgl. **90**. I. 579), dieses verbindet sich mit p-Oxyazobenzol, was allerdings nach beiden Formeln denkbar ist. Allein die Verb. ist sehr leicht zersetzlich durch Alkali, und es halten Vff. deshalb Formel I für wahrscheinlicher. Diese bedingt nämlich einen Carbaminsäureäther, letztere eine Verb. $C_6H_4<^{O}_{N(CONH.C_6H_5)C_6H_5}$. Eine der letzteren ähnlich konstituierte Verb., $C_6H_5.N(CONHC_6H_5)N(CONHC_6H_5)C_6H_5$, wurde zum Vergleich aus Hydrazobenzol u. Phenylcyanat dargestellt, u. erwies sich als sehr beständig gegen alkoh. KHO. Benzolazo-p-kresol, $C_6H_2(CH_3)^1(N_2C_6H_5)^3(OH)^4$, also ein o-Oxyazobenzol, verbindet sich nicht mit Phenylcyanat, ebenso Benzolazo-$\beta$-naphtol, wodurch ein Beweis mehr für die Hydrazonnatur dieser Verbb. erbracht ist, wenngleich negative Resultate natürlich einen sicheren Schluſs nicht gestatten. Phenoldisazobenzol, $C_6H_2(OH)^1(N_2C_6H_5)_2^{2.4}$, ist gleichzeitig o- und p-Oxyazokörper, er verbindet sich mit Phenylcyanat. Auffällig erscheint, daſs alle diese Verbb. denselben F. haben wie die Oxyazokörper selbst. Dies gilt auch für das Prod. aus Oxyazobenzol und $\beta$-Naphtylcyanat.

Durch Reduktion entsteht aus Carbanilidooxyazobenzol das Carbanilidooxyhydrazobenzol, $C_6H_5N:N.C_6H_4.OCONH.C_6H_5$, welches noch 2 Mol. Phenylcyanat aufnimmt und eine Verb. $C_{33}H_{27}N_5O_4$ bildet, welche vielleicht Tricarbanilidooxyhydrazobenzol ist, aber auch das Derivat eines isomeren Carbanilidooxyhydrazobenzol sein kann. Das Carbanilidooxyhydrazobenzol wird nämlich beim Erhitzen mit Benzaldehyd oder unvollständig beim Erhitzen mit Bzl. in eine isomere Verb. verwandelt, deren Unters. noch nicht beendet ist.

II. *Amidoazoverbindungen.* Die p-Verbb. sind wohl zweifellos echte Oxykörper, für die o-Verbb. ist Beziehung zu den o-Chinonen wahrscheinlich. 1. Carbodiimidoverbindungen reagieren mit primären Aminen unter Bildung von Guanidinen, aus Carbodiphenylimid, $C{\leqslant}^{N.C_6H_5}_{N.C_6H_5}$ u. Amidoazobenzol, $NH_2.C_6H_4.N:N.C_6H_5$, konnte deshalb $C:NC_6H_4.N_2C_6H_5(NHC_6H_5)_2$ entstehen. Dies ist nicht der Fall, das negative Ergebnis veranlaßt vorläufig zu keinem Schluß auf die Konstitution der Amidoazoverbindungen. 2. Verss. mit Phenylcyanat. Mit 1 Mol. Phenylcyanat verb. sich Amidoazobenzol; die Verb. reagiert nicht weiter mit Phenylcyanat, wonach wahrscheinlich, daß sie

$$C_6H_4{<}^{NH.CONH.C_6H_5}_{N:NC_6H_5} \text{ u. nicht } C_6H_4{\leqslant}^{N.CO.NH.C_6H_5}_{N.NH.C_6H_5} \text{ od. } C_6H_4{<}^{NH}_{N.H}{<}^{C_6H_5}_{CONHC_6H_5}$$

ist, u. weiter wahrscheinlich, daß Amidoazobenzol $C_6H_5.N:N.C_6H_4.NH_2$ ist. o-Amidoazotoluol reagiert mit 1 Mol. Phenylcyanat. Benzolazo-$\beta$-naphtylamin reagiert ebenfalls zunächst mit einem Molekül, bei weiterer Einw. entsteht neben Diphenylharnstoff eine Verb. $C_{17}H_{11}N_3O$, welche als Carbonylbenzolazo-$\beta$-naphtylamin bezeichnet wird. Seine Konstitution und Bildung soll durch die Formel:

$$C_{10}H_6{\leqslant}^{N.CO.NH.C_6H_5}_{N.N.CO.NH.C_6H_5}\atop{\dot{C}_6H_5} = CO{<}^{NH.C_6H_5}_{NH.C_6H_5} + C_{10}H_6{\leqslant}^{N-CO}_{N-\dot{N}.C_6H_5}$$

zu geben sein, aus ihr wird zunächst für Benzolazo-$\beta$-naphtylamin, dann für alle o-Amidoazoverbindungen die Konstitution $X{\leqslant}^{NH}_{N.NHC_6H_5}$ gefolgert. 3. Benzaldehyd und o-Amidoazokörper. Während p-Amidoazobenzol und Benzaldehyd Benzylidenamidoazobenzol, $C_6H_5.CH:N.C_6H_4.N_2C_6H_5$, liefert, reagieren o-Amidoazoverbindungen zwar auch, die Prodd. sind aber Basen und durch HCl bei 150° nicht wieder spaltbar. Ihre Konstitution muß im Einklange mit der Formel $X{\leqslant}^{N.H}_{N.NH.X}$ für o-Amidoazoverbindungen $X{<}^{N-CH.C_6H_5}_{N-\dot{N}.X}$ sein.

*Carbanilidooxyazobenzol*, $C_{19}H_{15}N_3O_2$, orangegelbe Nadeln aus Bzl., F. 149°, ll. in Bzl., A., Ä., unl. in Alkali; *Dicarbanilidohydrazobenzol*, $C_{26}H_{22}N_4O_2$, graublaue, in allen Lösungsmitteln unl. Masse, F. 218—220°; *Carbanilidooxyhydrazobenzol*, $C_{19}H_{17}N_3O$, Nadeln aus Bzl., F. 155°; *Tricarbanilidooxyhydrazobenzol*(?) s. o., $C_{33}H_{27}N_5O_4$, krystallinisches Pulver aus A., F. 215—218°; *isomeres Carbanilidooxyhydrazobenzol*, $C_{19}H_{17}N_3O_2$, Nädelchen aus A., F. 218—220°, kl. in Bzl.; *Carbanilidophenoldisazobenzol*, $C_{25}H_{19}N_5O_2$, gelbe Nadeln aus w. Bzl., F. 133—135°, ll. in A. und Ä.; *Carbanilidoamidoazobenzol*, $C_{19}H_{16}N_4O$, goldgelbe Blättchen aus h. A., F. 216°, ll. in h. A., kl. in Bzl., mit Sn und HCl scheint p-Amidodiphenylharnstoff zu entstehen; *Carbanilidoamidoazotoluol*, $C_{21}H_{20}N_4O$, goldgelbe Nädelchen aus h. A., F. 219°, sl. in h. A., unl. in Bzl., mit Sn und HCl entsteht *o-Amidotolylphenylharnstoff*, $CO(NHC_6H_5)NHC_7H_6NH_2$, F. 195°; *Carbanilidobenzolazo-$\beta$-naphtylamin*, $C_{23}H_{18}N_4O$, orangerote Nädelchen aus h. A. oder Bzl., F. 205°, Sn und HCl reduziert zu *Amidonaphtylphenylharnstoff*, $C_{10}H_6(NH_2)NH.CO.NHC_6H_5$, Nädelchen aus A., F. über 290°; *Carbonylbenzolazo-$\beta$-naphtylamin*, $C_{17}H_{11}N_3O$, gelbe Nädelchen aus Essigester, wl. in

Bzl., l. in konz. $H_2SO_4$ mit roter Farbe, schwache Base; *Benzyliden-o-amidoazotoluol*, $C_{21}H_{19}N_3$, Nadeln aus A., F. 220°; *Benzolazobenzyliden-β-naphtylamin*, $C_{23}H_{17}N_3$, F. 193°, wl. in Bzl. und Ä., $C_{23}H_{17}N_3$, HCl, F. 220°. (B. **23**. 487—508. 10/3. [26/2.] Zürich. Chem.-anal. Lab. d. Polyt.) WAGNER.

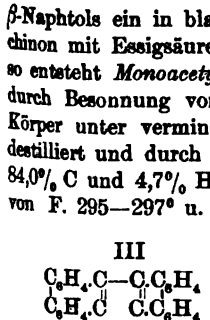
**Emil A. Werner**, *Beiträge zur Chemie der Thiocarbamide. Wirkung von Benzylchlorid und Allylbromid auf Thiocarbamid, Phenyl- und Diphenylthiocarbamid.* Es werden folgende Verbb. dargestellt: $C_8H_{10}N_2S.HCl$, F. 174°, und die Base $C_8H_{10}N_2S$, F. 88°, aus Benzylchlorid und Thiocarbamid. $C_{14}H_{14}N_2S.HCl$, F. 112°, u. die Base $C_{14}H_{14}N_2S$, F. 81—82°, aus Benzylchlorid und Phenylthiocarbamid. $C_{20}H_{18}N_2S.HCl$, F. 152—153°, u. die Base $C_{20}H_{18}N_2S$, eine zähe Fl., aus Benzylchlorid u. Diphenylthiocarbamid. $C_4H_8N_2S.HBr$, F. 84°, aus Allylbromid und Thiocarbamid; die entsprechende freie Base konnte nicht rein dargestellt werden, wohl aber ihr Alaun $(C_4H_8N_2S)_2Cr_2(SO_4)_4 + 24H_2O$. $C_{10}H_{12}N_2S.HBr$, eine zähe Fl., aus Allylbromid u. Phenylthiocarbamid; die freie Base bildet eine unbeständige sirupöse Fl. $C_{16}H_{16}N_2S.HBr$, F. 170—171°, u. die Base $C_{16}H_{16}N_2S$, F. 57°, aus Allylbromid u. Diphenylthiocarbamid. Mehrere von diesen Körpern geben charakteristische Verbb. mit Quecksilberchlorid; die Verb. $C_8H_{10}N_2S.HCl.HgCl_2$ hat F. 112° u. zers. sich bei 136°. Der Thiocarbaminsäurebenzyläther, $CONH_2.SC_7H_7$, und der Phenylthiocarbaminsäurebenzyläther $CONH(C_6H_5).SC_7H_7$ verbinden sich mit 2 Mol. Silbernitrat. Durch $NH_3$ werden diese Verbb. nach der Gleichung zers.:

$$NH_2.CO.S.C_7H_7 + 2AgNO_3 + 2NH_3 = CO(NH_2)_2 + AgSC_7H_7 + AgNO_3 + NH_4.NO_3.$$

(*LChS.* [6/3.*]; ChN. **61**. 130.) BODLÄNDER.

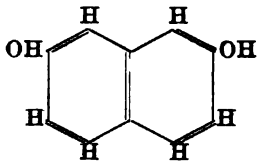
**Augustus E. Dixon**, *Über einen Phenyläther der Phenylthiocarbaminsäure.* Bei Erhitzung gleicher Moleküle Phenyl u. Phenylthiocarbamid entsteht der Phenyläther der Phenylthiocarbaminsäure, $NHC_6H_5.CSOC_6H_5$. Die Ausbeute ist sehr gering. Der Ä. bildet oktaëdrische Krystalle, die denen des Schwefels ähnlich sind, u. schm. bei 150°. (LChS. [6/3.*]; ChN. **61**. 130.) BODLÄNDER.

**Francis R. Japp** u. **Felix Klingemann**, *Reduktion von α-Diketonen.* Benzil wurde einige Minuten mit rauchender HJ gekocht und das Prod. wurde nach Entfernung des Jodes unter vermindertem Drucke destilliert. Es wurde eine gute Ausbeute an *Desoxybenzoin* erhalten. Als Phenanthrachinon ebenso behandelt wurde, entstand Phenanthron, welches Vff. nicht wie LACHOWICZ für das Desoxybenzoin des Phenanthrachinons (Formel I), sondern für ein Phenol (Formel II) halten, da es mit Phenylhydrazin keine Verb. eingeht und mit Essigsäureanhydrid ein bei 76—77° schm. Acetylderivat bildet. Beim Schütteln der Lsg. in Kalilauge mit Chlf. entstand wie bei gleicher Behandlung des β-Naphtols ein in blauen Nadeln sich ausscheidender Farbstoff. — Wird Phenanthrachinon mit Essigsäure in Ggw. von etwas konz. HJ u. amorphem Phosphor gekocht, so entsteht *Monoacetylphenanthrachinol* identisch mit der von KLINGER (**89**. I. 103) durch Besonnung von Phenanthrachinon und Aldehyd erhaltenen Verb. Wird der Körper unter vermindertem Drucke destilliert, so entstehen zwei Verbb.; eine, die destilliert und durch Umkrystallisation aus Bzl. in roten, bei 155° schm. Tafeln mit 84,0% C und 4,7% H erhalten wird, und eine in den Hals des Kolbens sublimierte, von F. 295—297° u. der Formel $C_{28}H_{16}O$. Eine mit dieser Verb. wahrscheinlich identische entsteht bei Erhitzung von Acetylphenanthrachinol mit konz. HCl auf 200—210°; es ist vielleicht ein Tetraphenylenfurfuran, Formel III, da die zweite Darstellungsart analog ist mit der des Lepidens (Tetraphenylfurfuran) aus Benzoin. (LChS. [6/3.*]; ChN. **61**. 129—30.) BODLÄNDER.

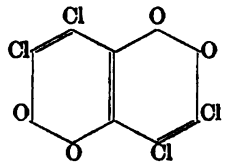


**A. Clausius,** *Über 2-7-Dioxynaphtalin.* Wenn in Dioxyverbb. des Naphtalins die beiden hydroxylhaltigen Kerne gleichmäfsig reaktionsfähig sind, so waren durch Einw. von Cl Tetraketone, bezw. Ketochloride zu erwarten, welche von einem doppelten Fünfring sich ableiten, der zum Pentin und Penten in ähnlichen Beziehungen steht, wie Benzol zu Naphtalin. So mufste, wenn Chlor wie auf $\beta$-Naphtol (vgl. **90.** I. 3, Übers.), wirkt, aus 2-7-Dioxynaphtalin I nacheinander II, III, IV und V entstehen.

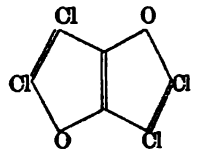
I



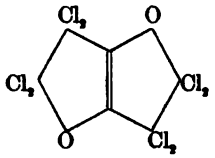
II



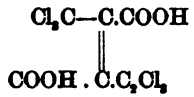
III



IV

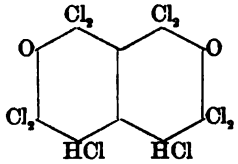


V



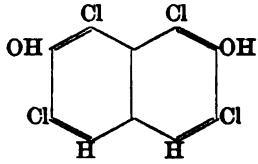
Zunächst war es aber nicht möglich, Diamidodioxynaphtalin darzustellen, da das 2-7-Dioxynaphtalin nur eine Oximido-, bez. Azogruppe aufnimmt und durch deren Red. nur ein Amidodioxynaphtalin, welches zu Oxy-$\beta$-naphtochinon oxydiert wurde, erhalten werden konnte. Die Darst. eines Ketochlorids gelang zwar; dieses Dekachlordiketoderivat I, bei dessen Bereitung als Zwischenprod. Dichlordioxynaphtalin III

I

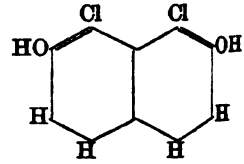


,

II



III



entsteht, wird durch $SnCl_2$ zu Tetrachlordioxynaphtalin II reduziert. Spaltungen dieser Körper und Überführung in Indenderivate waren nicht zu ermöglichen, dagegen wurden durch Einw. von Anilin, wenngleich nur schwierig, einige komplizierte Phenylnaphtylaminderivate erhalten.

*2-7-Dioxynaphtalin* (H. II. 190), F. 190°, Acetat, F. 136°; *1-2-7-Oxynaphtochinonmonoxim*, $C_{10}H_7O_2N$, bräunlichgelbe Nadeln aus h. A., F. ca. 235°; *1-2-7-Dioxyamidonaphtalinchlorhydrat*, $C_{10}H_5(OH)_2NH_2.HCl$, grauweifse Nadeln oder Blätter; *7-1-2-Oxynaphtochinon*, $C_{10}H_6O_3$, amorph, ll. in A. u. Eg., unl. in Ä., Bzl., Chlf.; *1-2-7-Benzolazodioxynaphtalin*, $C_{16}H_{12}N_2O_2$, schwarzgrüne Nadeln aus h. A., F. 220°, ll. in h. A. u. h. Bzl., Acetat, $C_{19}H_{14}O_3N_2$, stahlblaue Nädelchen aus h. A., F. 181°, Äthyläther, $C_{18}H_{10}O_2N_2$, würfelähnliche Krystalle aus h. Eg., F. 137°, ll. in h. A. u. h. Eg.; *1-2-7-$\beta$-Naphtalinazodioxynaphtalin*, $C_{20}H_{14}O_2N_2$, grünl. Nadeln aus h. A., F. 202°; *1-8-2-7-Dichlordioxynaphtalin*, $C_{10}H_6O_2Cl_2$, Nadeln aus h. Eg., F. 192°, Acetat $C_{14}H_{10}O_4Cl_2$, Nadeln, F. 195°, ll. in A. u. Eg.; *1-3-6-8-2-7-Tetrachlordioxynaphtalin*, Nadeln aus verd. A., F. 176°, ll. in A. u. h. Eg.; Acetat, $C_{14}H_8Cl_4O_4$, Nadeln, F. 196°, ll. in A. u. Eg.; *Dekachlor-2-7-diketohydronaphtalin*, $C_{10}H_2Cl_{10}O_2$, oktaëdrische Krystalle, aus Ä.-Bzn., F. 200° u. Zers., zwl. in A., Eg., Bzn.; *2-7-Dianilidonaphtalin*, $C_{22}H_{18}N_2$, Blättchen aus h. Bzl., F. 168°, Acetat, $C_{26}H_{22}N_2O_2$,

F. 197,5°, Benzolazoverb., $C_{28}H_{22}N_4$, bräunl. Nädelchen aus h. A.; *2-7-Oxyanilidonaphtalin*, $C_{16}H_{13}NO$, Nädelchen aus Bzn.-Bzl., F. 163°, ll. in Eg., A., Bzl. (B. **23**. 517—29. 10/3. [24/2.] Marb. Univ.-Lab.) WAGNER.

**Arnold Reissert**, *Pyridinabkömmlinge aus Anilidobrenzweinsäure und aus diesen entstehende Pyrrolderivate.* Die vom Vf. (**88**. 788) beschriebene *N-Phenyl-α-keto-γ-oxy-β-α$_1$-dimethyl-β-anilido-α$_1$-tetrahydropyridincarbonsäure* entsteht aus 2 Mol. Anilidobrenzweinsäure nach:

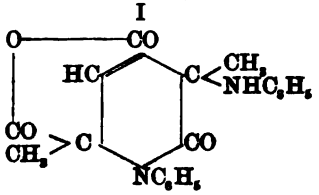
$$2C_{11}H_{13}NO_4 = C_{20}H_{18}N_2O_5 + CH_2OH.COOH + H_2O.$$

Die als Nebenprod. nachgewiesene Glykolsäure kann nur durch Spalt. der Anilidobrenzweinsäure nach:

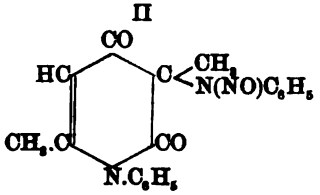
$$C_6H_5NH{>}\underset{CH_2.COOH}{\overset{CH_3}{C}}.COOH + \underset{OH}{\overset{H}{}} = C_6H_5NH{>}\underset{CH_2OH.COOH}{\overset{CH_3}{CH}}.COOH$$

neben α-Anilidopropionsäure entstehen, letztere kondensiert sich mit einem zweiten Molekül Anilidobrenzweinsäure, anscheinend nur in statu nascendi. Daſs die für das Lakton früher (a. a. O.) gegebene Formel (I)

I



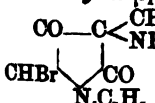
II



wirklich richtig, geht aus dem Verhalten der Verb. gegen salpetrige Säure hervor. Diese führt in die um zwei H-Atome ärmere Verb. (II) über, es werden also zwei Atome H oxydiert, die Carboxylgruppe abgespalten u. eine Nitrosogruppe im Anilinrest aufgenommen. Eine Abspaltung von Wasserstoff ist aber nur bei der oben gegebenen Formel möglich, da nur hier zwei Wasserstoffe in Orthostellung befindlich sind, und nur in diesem Falle eine Abspaltung von H durch Oxydation beobachtet ist.

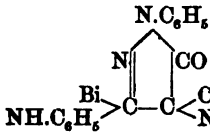
Red. des Laktons zu einem Piperidin ist nur unter Abspaltung von Anilin gelungen, die Verb., F. 144°, P-Salz 235, entstand in zu geringer Menge, um näher untersucht zu werden. Ein bemerkenswerter Aufschluſs über die Konstitution des Laktons wurde durch Einw. von Br erhalten, durch welches ein Pyrrolidinderivat gebildet wird. Es erfolgt also Übergang des sechsgliedrigen Ringes in einen fünfgliedrigen, ein Vorgang, der dem Übergange von Naphtalinverbb. in Derivate des Indens entspricht (vergl. ZINCKE, Übers. **90**. I. 3) und der in der Pyridinreihe eine gewisse Analogie in den von HANTZSCH beobachteten Verhältnissen hat (B. **17**. 1076, 2903).

*N-Phenyl-α-β$_1$-diketo-β-methyl-β-anilido-α-brompyrrolidin*:



aus dem Lakton (1 Mol.) in Chlf. (10 Tle.) mit Br (2 Mol.) in Chlf., Nädelchen aus verd. A., F. 141°, ll. in Bzl., Chlf., A., Ä., Eg., unl. in W. und Lg., zuerst entsteht das Bromhydrat, $C_{17}H_{15}N_2O_2Br.HBr + CHCl_3$, ll. in A., unl. in k. W., aus welchem durch Kochen mit W. die Base erhalten wird. *N-Phenyl-α-β$_1$-diketo-β-methyl-β-nitrosanilido-α$_1$-brompyrrolidin*, $C_{17}H_{14}N_3O_3Br$, Nädelchen aus A., F. 199,5°; *N-Phenyl-α-β$_1$-diketo-β-methyl-β-anilido-α$_1$-?-dibrompyrrolidin* entsteht in geringer Menge bei Darst. der erstgenannten Bromverb. und bleibt bei deren Abscheidung im Chlf. gel., $C_{17}H_{14}N_2O_2Br$, Blättchen aus A., F. 134°. *α-γ-Dianilido-α-methyl-γ-bromacetessigsäure*, $C_6H_5.CHBr—CO—C(CH_3)(NH.C_6H_5).COOH$, entsteht durch Spaltung der erstgenannten Bromverb. durch Natronlauge beim Erwärmen, zunächst als wl. Natronsalz, $C_{17}H_{16}.N_2O_3BrNa + 3H_2O$.

Die Säure $C_{17}H_{17}N_2BrO_3$, Nädelchen aus verd. A. oder Essigsäure, F. 157°, ll. in A., Ä., Eg. und Bzl., wird auch durch konz. Säuren, allmählich beim Kochen gel., geht aber dabei in das Anhydrid, F. 141°, über. Phenylhydrazin bildet aus der Säure in typischer Rk. *(1)-Phenyl-(3)-anilidobrommethyl-(4)-anilido-pyrazolon*:



F. 70—80°. Feuchtet man das ursprüngliche Lakton mit $POCl_3$ an und erhitzt dann mit $PCl_5$ (3 Mol.) im Ölbade, so entsteht *N-Phenyl-α-β$_1$-diketo-β-methyl-β-anilido-α-?-dichlorpyrrolidin*, $C_{17}H_{14}N_2O_2Cl_2$, Blättchen aus A. oder Essigsäure, F. 138°, ll. in Bzl., durch Lg. fällbar, ll. in Eg. u. Ä.; NaO führt H in *α-γ-Dianilido-α-methyl-γ-?-dichloracetessigsäure*, $C_{17}H_{16}N_2O_3Cl_2$, wird aus Chlf. durch Lg. in undurchsichtigen Krystallen erhalten, F. 151°, ll. in Bzl., Ä., Chlf., Eg., unl. in W. und Lg. (B. **23**. 542—53. 10/3. [24/2.] Berlin. I. Universit.-Lab.) WAGNER.

**E. Borsbach**, *Über einige Metallochinolide und Chinolindoppelsalze* (vgl. LACHOWICZ **90**. I. 574). Vf. hat das Verhalten von Chinolin gegen Metallsalze geprüft. $MnCl_2.C_9H_7N.HCl$, rosenrote Nädelchen aus HCl, sll. in W. A., verd. Säuren, durch Fällen einer salzsauren $MnCl_2$-Lsg. (mit Chinolin); $FeCl_3(C_9H_7N.HCl)$, gelbe Nädelchen, F. 150°, durch Fällen von $FeCl_3$ mit Chinolin unter Zusatz konz. HCl, $FeCl_2$ und $FeSO_4$, bilden kein Doppelsalz; $CoCl_2(C_9H_7N)_2$, blaue trikline Krystalle, welche durch freiwilliges Verdunsten einer mit Chinolin versetzten verd. alkoh. Lsg. von $CuCl_2$ entstehen, oder blauer Nd. durch Chinolin aus alkoh. Lsg. von $CaCl_2$, wl. in A. und Ä., in W. u. Säuren l. u. Zers.; $CoSO_4$ und $Co(NO_3)_2$ reagieren nicht mit Chinolin. $CuCl_2(C_9H_7N)_2$ fällt als blaugrauer Nd. aus alkohol. $CuCl_2$-Lsg. durch Chinolin und kann aus verd. alkoh. Lsg. in fast schwarzen Kryställchen erhalten werden, $CuSO_4$ u. $Cu(NO_3)_2$ liefern basische Salze, neutrales essigsaures Kupfer die Ver. $Cu(CuH_3O_2)_2$. $C_9H_7N$, moosgrüne Krystalle, zll. in A., weniger in k. W.

Aus $ZnJ_2$ fällt Chinolin $ZnJ_2.2C_9H_7N$ als weißen Nd., wl. in k. W. und k. A., analog wird Bromzink gefällt. Aus den Lsgg. von $CdCl_2$, $CdBr_2$, $CdJ_2$ fällt Chinolin $CdCl_2.C_9H_7N$, wl. in W. u. A.; $CdBr_2.C_9H_7N$, Schüppchen aus h. A., wl. in k. W. und $CdJ_2.2C_9H_7N$, wl. in k. W., Nadeln aus h. A.; $CdSO_4$ u. $Cd(NO_3)_2$ geben keine Doppelsalze. $SnCl_2$ in konz. HCl giebt mit Chinolin $SnCl_2.C_9H_7N.HCl$, Nadeln, F. 127°; $SnCl_4$ analog $SnCl_4.2(C_9H_7N.HCl)$. Von Quecksilberverbb. wurden erhalten $HgBr_2.C_9H_7N$, weißer Nd., F. 204°, kl. in W. u. A.; $HgJ_2C_9H_7N$, hellgelbe Blättchen aus alkohol. Lsg., F. 168°, $HgCl_2.2(C_9H_7N.HCl) + 2H_2O$, monokline Kryställchen, F. 91°, wl. in W. u. A., ll. in Säuren. Quecksilberoxydulnitrat wird durch Chinolin nicht verändert, ebenso Nickelsalze und Uranacetat. Aus $AlCl_3$-Lsg. fällt $Al_2O_3$, aus $PbNO_3$-Lsg. $Pb(NO_3)_2.Pb(OH)_2$, Blättchen. (B. **23**. 431—40. 10/3. [10/2.] Aachen, anorg. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

**F. Giesel**, *Methylcocaïn*. Bei der synthetischen Darst. von Cocaïn aus Ecgonin, hat Vf. aus den Mutterlaugen eine wohlcharakterisierte Base isoliert, die sich in ihrem physiologischen Verhalten dem Cocaïn ganz gleich verhält. Die freie Base scheidet sich aus Ä., worin dieselbe sll. ist, anfangs ölig ab, erstarrt aber bei niederer Temperatur krystallinisch. F. 40°. Die Salze sind im allgemeinen schwerer l., als die des Cocaïns. Zu Trennungen von den entsprechenden Cocaïnsalzen sind besonders das Nitrat, ferner das Sulfat und das Hydrobromid durch ihre geringere Löslichkeit geeignet. Gegen $KMnO_4$, $CrO_3$ und $AuCl_3$ verhält sich die neue Basis sehr ähnlich dem Cocaïn. Die Spaltung des Körpers mit HCl ergab, der Formel $C_{18}H_{23}NO_4$ entsprechend, quantitative Mengen Benzoësäure und Methylecgonin zufolge der Gleichung:

$$C_{18}H_{23}NO_4 + 2H_2O = C_{10}H_{17}NO_3 + C_7H_6O_2$$

Methylecgonin. Benzoësäure.

Die neue Basis ist also das *Methylcocaïn*, dessen nähere Unters. LIEBERMANN übernommen hat. (Vergl. LIEBERMANN und GIESEL S. 681.)

Bei der Spaltung mit HCl hat Vf. als Zwischenprodukt das *salzsaure Benzoylecgonin* erhalten, das sich als in HCl swl. Verb. unter geeigneten Bedingungen ausscheidet. Das Nitrat ist fast unl. in W. Bei weiterer Einw. von HCl zers. sich das Benzoylmethylecgonin, das zum Unterschiede von Ecgonin und Anhydroecgonin fast unl. in absolutem A. und Methylalkohol ist. Aus letzterem, dem nur wenig W. zugesetzt ist, kann es krystallisiert u. gereinigt werden. (PZtg. **35**. 137—38.) HEFELM.

**H. Moissan** und **Ed. Landrin**, *Untersuchung über das Aricin*. Vff. haben das von PELLETIER entdeckte Alkaloid der Cuscorinde neu dargestellt und untersucht. Sie können in bezug auf Formel, Löslichkeitsverhältnisse und den F. die Angaben früherer Forscher bestätigen. $\alpha_D$ in alkoh. Lsg. $-58°18'$, in äth. Lsg. $-92°30'$. Die salzsaure Lsg. ist nicht, wie man bisher annahm, inaktiv, sondern dreht nach rechts $\alpha_D = +14°30'$. (Cr. **110**. 469—71. [3/3.*].) SACHSSE.

**Julius Pohl**, *Über Nucleïne*. Nach LIEBERMANN (**88**. 447; **89**. I. 540. 590; **89**. II. 335) sind die Nucleïne Verbb. von Metaphosphorsäure mit Eiweiſs. Unabhängig von LIEBERMANN hat auch Vf. künstliche Nucleïne dargestellt. Das *Serumalbuminnucleïn* wurde durch Versetzen einer 30fach verd. globulinfreien Lsg. von Serumalbumin mit einer gesättigten Lsg. von metaphosphorsaurem Natron und verd. Salzsäure dargestellt. Das *Hemialbumosenucleïn* aus den aus Pepton durch Ammoniumsulfat fällbaren Albumosekörpern in entsprechender Weise. (ApZ. **5**. Rep. d. Pharm. **1**. 56. 5/3.) SACHSSE.

**Carl Mikosch**, *Neues Vorkommen geformten Eiweiſses*. Die Epidermiszellen der fleischigen Laubblätter von Oncidium mikrochilum enthalten eigentümliche Gebilde von Spindel- oder Nadelform, auch findet man nicht selten Ringe, Schleifen, Stäbe oder röhrenförmige Gebilde. Dieselben sind eiweiſsartiger Natur, haben aber eine etwas verschiedene Zus. Entweder entsprechen sie nur einer, bald in A. l., bald unl. Eiweiſsmodifikation, oder diese Proteïnkörper bestehen aus einem Gemenge beider Modifikationen. Das Vorwiegen der einen oder anderen Art bestimmt dann das Verhalten der Inhaltskörper zu A. Die Proteïnkörper von Oncidium sind doppelbrechend. (Bot. **8**. 33—38. 26/2. Wien. Pflanzenphys. Inst. d. Univ.) SACHSSE.

**William A. Tilden** und **Charles R. Beck**, *Einige krystallinische Substanzen aus den Früchten verschiedener Citrusarten*. Vff. haben die festen Substanzen untersucht, die sich aus den Ölen verschiedener Citrusarten ausscheiden. Die Substanz aus dem Öl von Citrus limes wurde aus schwach alk. gemachtem A. wiederholt umkrystallisiert und in kleinen gelben Nadeln vom F. 121—122° erhalten. Der *Limettin* genannte Körper hat die Zus. $C_{16}H_{14}O_6$, ist weder ein Glykosid, noch eine Säure, wird durch Acetylchlorid oder Phenylhydrazin nicht angegriffen, giebt mit Brom das in farblosen Nadeln krystallisierende Substitutionsprodukt, $C_{16}H_{11}Br_3O_6$, verliert beim Kochen mit konz. Natronlauge eine Acetylgruppe und geht in den Körper $C_{14}H_{11}(OH)O_4$ über, dessen Eigenschaften denen des Limettins sehr ähnlich sind. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Phloroglucin, Essig- und Ameisensäure. — Limonenöl liefert eine dem Limettin, ähnliche bei 116° schm. Substanz der Zus. $C_{14}H_{14}O_6$. Die aus Bergamottöl erhaltene krystallinische Verb. bildet farblose, bei 270—271° schm. Säulen; die Zus. ist noch nicht festgestellt.

Diese Körper sind gänzlich von den schon bekannten Verbb. verschieden, die aus verschiedenen Arten der Gattung Citrus gewonnen und unter dem Namen Aurantiin, Hesperidin und Limonin beschrieben worden sind. Jene sind Glykoside, das Hesperidin ist ein Derivat des Phloroglucins und steht vielleicht dem Limettin chemisch nahe. (LChS. [6/3.*]; ChN. **61**. 129.) BODLÄNDER.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

**Carl Fraenkel** und **C. Piefke**, *Versuche über die Leistungen der Sandfiltration.* Während der Monate Februar und März 1889 war die Typhusfrequenz in Berlin eine gegen früher gesteigerte. Die Erkrankungen waren vornehmlich auf das Versorgungsgebiet des Stralauer Wasserwerkes beschränkt und über dieses auch nach seiner ganzen Ausdehnung verbreitet. Sie fielen auch überein mit den Störungen, welche, wie stets am Ende des Winters, so auch im Jahre 1889 im Filtrationsbetriebe eingetreten waren. Das von den Stralauer Wasserwerken in diesen Monaten gelieferte Wasser enthielt bis über 4000 Keime im Kubikzentimeter, während sonst nur einige wenige gefunden zu werden pflegen. Die chemische Analyse war nicht im stande, diese Störungen zu erkennen. Vff. stellten sich daher die Frage, ob das auf dem Wege der Sandfiltration gereinigte W. überhaupt noch infektionsverdächtig erscheinen könne, oder ob das bei uns gehandhabte Verfahren der Reinigung des W. genügende Sicherheit gegen eine Verschleppung etwaiger Infektionsstoffe biete. Die Verss. wurden an einem Versuchsfilter von der Konstruktion der gebräuchlichen Filter mit dem Bacillus violaceus, ferner mit Cholera- und Typhusbacillen ausgeführt. Diese wurden in Bouillonkulturen mit dem zu filtrierenden W. gemischt und das Filtrat auf die Gegenwart genannter Bakterien geprüft, welche darin stets gefunden wurden. Es zeigte sich also, daſs die Sandfilter kein keimfreies Wasser lieferten, daſs namentlich der Anfang einer jeden Periode, welcher das Filter noch in undichtem Zustande antrifft, und das Ende, welches unter der Pressung der oberflächlichen Sandschichten, vielleicht auch dem Durchwachsen der Bakterien durch den Filterkörper zu leiden hat, gefährliche Zeiten sind; daſs die Menge der im Filtrat auftretenden Mikroorganismen unmittelbar abhängig ist einmal von der Menge der im unfiltrierten W. vorhandenen Keime und zweitens von der Geschwindigkeit, mit welcher die Filtration von statten geht. Für die Kontrolle von Filterwerken ergiebt sich daraus, daſs die bakteriologische Unters. auf ganz bestimmte im unfiltrierten W. und im Filtrate wieder auftretende Bakterien ihr Augenmerk wird richten und auf die Ggw. einer möglichst geringen Keimzahl im Filtrat ein noch gröſseres Gewicht als bisher wird legen müssen. Um den Gefahren, welche durch die Filtration eines infektiösen W. hervorgerufen werden können, zu begegnen, wird man den Betrieb in sorgfältiger und zielbewuſster Weise handhaben müssen. Manche Betriebsstörungen, z. B. Verwundungen des Filters, Verletzungen der obersten Schichten, Risse und Sprünge der Deckhaut werden immer einmal vorkommen. Man wird nur ein möglichst reines, von organisierten Bestandteilen freies W. zur Filtration kommen, ferner die Schnelligkeit der Filtration mit höchstens 50 mm von statten gehen lassen und kurze Filterperioden innehalten müssen u. dgl. mehr. Auf jedem Fall sind die Sandfilter, selbst wenn ihr Betrieb von berufenster und sachkundigster Hand unter Berücksichtigung der obigen Thatsachen geleitet wird, doch nicht im stande, eine vollständige Sicherheit für ausreichende Säuberung von schädlichen infektiösen Stoffen zu geben. Die Möglichkeit eines Durchtrittes pathogener Bakterien durch die Sandfilter ist immer vorhanden. Die Frage, ob das Berliner Leitungswasser im Zusammenhange mit der im Frühling 1889 beobachteten Typhusepidemie gestanden habe, kann zwar nicht rückhaltslos bejaht, aber ebensowenig kurzer Hand verneint werden. Die immerhin unzuverlässigen Erfolge der Sandfiltration werden dazu beitragen, um uns von einem Verzicht auf das vor Infektion geschützte Grundw. tieferer Bodenschichten abzuhalten. (ZH. 8. 1—40. Berlin. Hyg. Inst.) Pz.

**Kübler**, *Untersuchungen über die Brauchbarkeit der „Filtres sans pression, Système Chamberland-Pasteur."* Das genannte Filter soll im stande sein, reichliche Quantitäten bakterienfreien W. zu liefern. Dasselbe besteht aus mehreren kerzenförmigen, von gebranntem Kaolin gefertigten Röhren, welche unten geschlossen sind

und oben durch Kautschukröhren mit einem querverlaufenden Sammelrohr in Verb. stehen, welches letztere wieder mit einem Kautschukschlauch, welcher als Heber wirkt, kommuniziert. Die Kerzen werden in das zu filtrierende W. eingetaucht und letzteres durch erstere mittels des Kautschukschlauches hindurch gesaugt. Die Versuche zeigten, daſs das Filter nur eine verhältnismäſsig kurze Zeit, nämlich höchstens vier Tage, steriles W. zu liefern im stande ist. Es scheint, als ob die Bakterien allmählich durch die Poren des Kaolins hindurchwachsen. Mit pathogenen Bakterien wurden Verss. nicht angestellt, doch kann man nach Analogie mit dem Verhalten verschiedener Wasserbakterien es wohl als unwahrscheinlich ansehen, daſs der Apparat die Garantie eines infektionsfreien Filtrates giebt. Das Filter empfiehlt sich vom praktischen Standpunkte aus nicht zur Anwendung, da eine nur einigermaſsen genügende Wassermenge aus ihm nur durch wiederholte umständliche und die Gefahr der Verunreinigung bedingende Vorrichtungen erhalten werden kann. Auf der Oberfläche der Filterkerzen bildete sich bald eine Schlammschicht, welche die Poren verstopfte; die Heberwirkung konnte den Widerstand dieser Schlammschicht nicht überwinden, und so sank die gelieferte Quantität filtrierten W. von 2 l pro Stunde im Anfange in den folgenden Stunden auf 200—700 ccm. (ZH. **8**. 48—54. Berlin. Hyg. Inst.) PROSK.

**Franz Nissen**, *Über die desinfizierende Eigenschaft des Chlorkalks.* Chlorkalk als Pulver oder als Chlorkalkfl. im Verhältnis von 0,5% diarrhöischen Faeces zugesetzt, ist im stande, die in diesen enthalten Typhusbacillen (und wohl auch die Cholerabacillen) innerhalb 10 Minuten zu töten. Es unterscheidet sich also das Desinfektionsmittel von der Wirkung des Ätzkalk durch die kurze Zeit, welche es zur Desinfektion benötigt. Was im speziellen die keimtötende Fähigkeit des Chlorkalks anbetrifft, so wurden Typhusbacillen in Bouillon bei einem Gehalt desselben von 0,12% schon in 5 Minuten, bei höherem Prozentgehalt an Chlorkalk schon nach 4 Minuten getötet. Cholerabacillen in Bouillon mit 0,12% Chlorkalkgehalt waren meist schon nach 1 Min., stets aber nach 5 Min. vernichtet. Ähnlich wirkte Chlorkalk auf Milzbrandbacillen; Staphylok. pyog. aureus und Streptok. Erisypelatis sind nach einer Minute langem Aufenthalte in einer 0,2% Chlorkalk enthaltenden Bouillon nicht mehr wachstumsfähig. Sehr widerstandsfähige Milzbrandsporen, welche nach der GEPPERT'schen Methode (**90**. I. 537) geprüft in 1‰ $HgCl_2$-Lsg. 4 Stunden am Leben geblieben, im strömenden Dampf aber nach 12 Min. getötet waren, wurden von 5%iger Chlorkalklsg. nach $4^1/_2$ Stdn. vernichtet. Das Chlor entwickelnde Gemisch von Chlorkalk und HCl wirkt kräftiger als der Chlorkalk allein. Als entwickelungshemmendes Agens läſst sich der letztere nicht verwenden.

Für die praktische Verwendung des Chlorkalks ist nach diesen Versuchen zu berücksichtigen, daſs man wegen der verschiedenen Qualität des im Handel vorkommenden Chlorkalks 1 g desselben zur Desinfektion von je 100 ccm Faeces nimmt. (ZH. **8**. 62—77. Berlin. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

**Blarez**, *Über die Gegenwart von Zinn in Nahrungsmittelkonserven.* Vf. hat in Erbsenkonserven, welche in mit verzinntem Deckel versehenen Glasflacons aufbewahrt werden, Sn gefunden, dagegen kein Blei. Die Fl. enthielt groſse Mengen Kochsalz. Das Innere der Deckel war mit einem braunen Moiree überzogen. (JPCh. [5.] **21**. 217. 15/2.) PROSKAUER.

**Giovanni Mariani**, *Über die Gegenwart und die Menge des Kupfers im Parmesankäse.* (Formaggio di grana lombarda.) BESANA (**88**. 936) hat gefunden, daſs das Grünwerden des Lombardischen Käses einem Kupfergehalte zugeschrieben werden müsse. Vf. fand in 25 Proben grüngefärbten Käses 5,4—21,5 mg (in 100 g) Cu. Die Höhe des Kupfergehaltes ist von den verschiedenen Witterungsverhältnissen abhängig, unter denen die Bereitung stattfindet; da die Milch während des Winters längere Zeit in den kupfernen Satten verbleibt, nimmt sie auch mehr von dem Metall auf.

Wahrscheinlich ist anfangs ein Kupfercaseïnat vorhanden, welches in Berührung mit Luft sich zers., wobei die Grünfärbung sichtbar wird. (Staz. **27**; MZ. **18**. 1033.) Pr.

**Ernst Almquist**, *Neue Erfahrungen über Nervenfieber und Milchwirtschaft.* Vf. sucht nachzuweisen, dafs eine Nervenfieberepidemie durch Milch von einer Meierei ausgegangen war, und betont, wie gefährlich es sei, Milch von einer Meierei zu nehmen, wo sie von verschiedenen Produktionssorten vermischt wird. Milch von einem unbekanntem Kuhstall ist an und für sich verdächtig; besteht sie aus einer Mischung von vielen Ställen, so ist die Wahrscheinlichkeit einer Gefahr immer erheblich. Besonders gilt das für Krankheiten, deren Gift sich in der Milch schnell vermehrt. (ZH. **8**. 137—42. Göteborg.) Proskauer.

**P. Vieth**, *Über die Zusammensetzung von Milch und Milchereiprodukten.* Vf. giebt im Anschlusse an seine früheren Veröffentlichungen (vergl. **90**. I. 133) einen Bericht über die im Jahre 1889 in seinem Laboratorium ausgeführten 22 728 Analysen von Milch, Rahm, abgerahmter Milch, Buttermilch, Butter und Butterfett etc. Von 20 674 Milchproben wurden 12 617 bei Ankunft der Bahnversandtgefäfse in den Milchgeschäften, 1757 vor der Aussendung, 2623 während der Ablieferung an die Konsumenten und 324 von geringen Resten in den Krügen entnommen. Die durchschnittliche Zus. der Milch im J. 1889 war folgende:

| | Bei Ankunft | | | | Vor Aussendung | Während der Ablieferung | Restproben |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | D. | Trock.-subst. | Fett | Nicht-fett | Trockensubst. | Trockensubst. | Trockensubst. |
| Durchschnitt | 1,0321 | 12,83 | 3,75 | 9,08 | — | 12,8 | — |
| Maximum | 1,0323 | 13,21 | 4,04 | 9,18 | 13,1 | 13,2 | 13,3 |
| Minimum | 1,0319 | 12,55 | 3,49 | 9,02 | 12,5 | 12,6 | 12,7 |

Der durchschnittliche Gehalt des Rahms im J. 1889 an Fett war folgender bei 1123 Proben:

| | Vor Aussendung | während der Ablieferung |
|---|---|---|
| Fett | 47,3 | 47,4. |

Die durchschnittliche Zus. von 51 Proben geronnenen Rahms stellte sich auf:

| | | |
|---|---|---|
| Trockensubstanz | 54,99—69,05 | Mittel: 63,31% |
| Fett | 47,72—62,83 | „ 56,69 „ |
| Nichtfett | 5,37— 8,47 | „ 6,62 „ |
| Asche | 0,44— 0,65 | „ 0,53 „. |

Vf. bemerkt, dafs der Aschengehalt bei Proben bis mit 8% Nichtfett unveränderlich ist und hält diese einfache Beziehung für einen Beweis der normalen Beschaffenheit einer Milch.

Bei der Analyse von 104 Butterproben verschiedener Provenienz gelangte Vf. im Mittel zu nachstehenden Prozentzahlen:

| | I Frische u. gesalzene London-Butter | II Frische franz. Butter | III Gesalz. dänische und schwedische Butter | IV Gesalzene Kieler Butter |
|---|---|---|---|---|
| Fett . . . . . | 87,13 | 84,78 | 82,84 | 86,04 |
| W. . . . . | 11,55 | 13,80 | 13,75 | 11,56 |
| Nichtfett . . . . | 1,32 | 1,42 | 3,41 | 2,40 |
| Chloride als NaCl . | 0,96 | 0,08 | 2,07 | 1,29 |
| Flücht. Säure, Wollny | 26,9 ccm $^1/_{10}$N.-A. | 28,9 ccm $^1/_{10}$N.-A. | 28,3 ccm $^1/_{10}$N.-A. | 26,5 ccm $^1/_{10}$N.-A. |

Die WOLLNY'sche Zahl schwankt bei I zwischen 25,8 und 29,2, bei II zwischen 26,7 und 30,5, bei III zwischen 27,2 und 29,8, bei IV zwischen 21,1 und 29,8.

Schliefslich hat Vf. reines Butterfett mit der HEHNER'schen Zahl 87,72 und der REICHERT-MEISSL'schen Zahl 30,0 dem Einflusse von Licht und Luft 1 Jahr 9 Mon. ausgesetzt und wieder analysiert; es ergab sich die HEHNER'sche Zahl 83,82, die WOLLNY'sche Zahl 31,7. Der Gehalt an unlöslichen Fettsäuren hatte demnach im Verhältnisse von 100 zu 95,5 abgenommen, während der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren im Verhältnisse von 94,6 zu 100 gestiegen war. In allen Milchkonservierungsmitteln fand Vf. Borsäure. (Anl. **15**. 44—48. März. [Febr.*].) HEFELLMANN.

**P. Vieth**, *Mitteilungen aus dem Laboratorium der „Aylesbury-Dairy-Company" in London 1888/89.* Wie in früheren Jahren, so ergaben die *Milchuntersuchungen* wieder, dafs die gehaltreichste Milch während der letzten Monate des Jahres eingeliefert wurde. Am wenigsten gehaltreich war die Milch im Juni, was sich wohl aus der ungewöhnlich hohen Temperatur und der anhaltenden Trockenheit, welche im Mai und Juni geherrscht hat, erklärt. Neben „einfachem *Rahm*" wurde auch „Doppelrahm" untersucht, derselbe enthielt im Jahresdurchschnitt 54,4% Fett. Von 51 Proben Devonshire- oder Clotted Cream wurde erhalten:

| | | |
|---|---|---|
| W. . . . . | 30—45,01% | Mittel 36,69% |
| Fett . . . . . | 47,72—62,83 „ | „ 56,69 „ |
| Proteïn und Zucker . | 4,93— 7,82 „ | „ 6,09 „ |
| Asche . . . . . | 0,44— 0,65 „ | „ 0,53 „. |

Der Fettgehalt der bei diesem Rahm verbleibenden Magermilch schwankte zwischen 1 und 2%. — Von *Buttersorten* hat Vf. 104 untersucht, aufserdem 127 aus Milch, resp. Rahm selbst hergestellte Proben. Über die Resultate ist zum Teil schon (**89**. II 303. 517) referiert worden. Die Zus. der verschiedenen Sorten stellte sich, wie folgt, heraus:

| | W. | Fett | NaCl | Flücht. Fettsäuren nach WOLLNY Zehntelnormal Alkali |
|---|---|---|---|---|
| In London dargestellte Butter, frisch u. gesalz. | 8,03—13,48% | 85,62—90,49% | 0,38—2,44% | 25,8—29,2% |
| | Mittel: 11,55 „ | 87,13 „ | 0,96 „ | 26,9 ccm |
| Französische Butter frisch | 13,22-14,44 % | 83,74—85,62% | 0,05—0,17% | 26,7—30,5% |
| | Mittel: 13,80 „ | 84,78 „ | 0,08 „ | 28,9 „ |
| Dänische u. schwedische Butter gesalzen | 11,86-16,96% | 78,91—85,64% | 1,06—3,0 % | 27,2—29,8% |
| | Mittel: 13,75 „ | 82,84 „ | 2,07 „ | 28,3 „ |
| Schlesw.-Holstein'sche Butter gesalzen | 8,39-15,23% | 82,0 —89,45% | 0,84—1,81% | 21,9—29,8% |
| | Mittel: 11,56 „ | 86,04 „ | 1,29 „ | 26,5 „ |

Unter 20 Proben Schleswig-Holstein'scher Butter fielen sechs bezüglich der flüchtigen Fettsäuren unter den Grenzwert von 25 ccm Zehntelnormalnatronlauge. Eine Butter, welche durch fast zweijährige Einw. von Luft und Licht gebleicht war, ergab: im frischen Zustande 87,72% unl. Fettsäuren (HEHNER) u. 30,0 ccm $^1/_{10}$ Normalnatronlauge (WOLLNY)

im gebleichten Zust. 83,82% unl. Fettsäuren (HEHNER) u. 31,7 ccm $^1/_{10}$ Normalnatronlauge (WOLLNY).

Das *Milchpräservierungsmittel*: Dr. BEESLY's Antiseptic Milk-Preservative ist ein Borsäurepräparat. *Annatine*, ein französisches Präparat, bestand aus 18% W., 48% organ. Substanz, 29% $K_2CO_3$ neben Orleansfarbstoff. (MZ. **19**. 185—87. 5/3.) PROSK.

**E. Polenske**, *Chemische Untersuchung verschiedener im Handel vorkommender Konservierungsmittel für Fleisch und Fleischwaren* (**89**. II. 97). *Soxolith*, konzentriertes Fleisch-Präservesalz von Fr. M. SCHULTZ in Berlin besteht aus 37,27%

$Na_2SO_4$, 21% $Na_2O$ (teilweise als Sulfit, teilweise als Disulfit vorhanden), 39,68% $SO_2$ und 2,05% W.

*Berlinit*, konzentriert von DELVENDAHL & KÜNTZEL in Berlin: 7,46% NaCl, 9,8% $B(OH)_3$, 45,75% Borax mit 36,80% Krystallwasser.

*Berlinit*, Pöckel von denselben: 45,92% NaCl, 32,20% $KNO_3$, 19,16% Borsäure, 2,28% W.

*Chinaerhaltungspulver*, Minerva, Fabrik für Erhaltungspräparate von LOUIS SCHULT, Berlin: 25% NaCl, 17,70% Borsäure, 38,84% $Na_2SO_4$, 9,20% $Na_2SO_3$, 9,40% W.

*Konservesalz* von M. BROCKMANN, Eutritzsch bei Leipzig: 34,32% NaCl, 14,04% $KNO_3$, 15,00% $K_2SO_4$, 24,86% kryst. Borax, 12% Borsäure.

*Australian Salt* von OHRTMANN. Inhaber: GLASER & EHRLICH, Berlin: 5,5% NaCl, 54,0% Borax, 40,8% Krystallwasser. Das Salz war mit 0,5% eines dickflüssigen, flüchtigen Kohlenwasserstoffes durchtränkt.

*Dr. C. Rüger's Barmenit* von A. WASMUTH & Co., Barmen: 49,95% NaCl, 27,00% $B_2O_3$ mit 22,50% Krystallwasser.

*Magdeburger Konservesalz* von Dr. G. MOERIËS, Magdeburg: 0,46% CaO, 20,42% NaCl, 33,45% $B_2O_3$, 15% Borax, beide mit 30% Krystallwasser.

*Einfaches Konservesalz* von THEODOR HEYDRICH & Co., Wittenberg: 15,50% $KNO_3$, 73,40% NaCl, 9,45% Borsäure und 1,23% W.

*Dreifaches Konservesalz und Erhaltungspulver* von THEODOR HEYDRICH & Co., Wittenberg: 55,5% $B_2O_3$, 44,1% Krystallwasser.

Die folgenden drei Konservierungsflüssigkeiten bestehen der Hauptsache nach aus einer wss. Lsg. von schwefelsaurem Kalk und $SO_2$. Die anderen Bestandteile sind Verunreinigungen des Kalks.

In einem Liter sind enthalten:

| | $D^{19}$. | CaO | $SO_2$ | $SO_3$ | $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ | $SiO_2$ | MgO u. Alkalien |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *Real Australian Meat-Preserve*, FRANZ HELLWIG, Berlin | 1,0344 | 9,50 g | 36,32 g | 3 g | 0,6 g | 0,4 g | 1,3 g |
| *Ohrtmann's Real Australian Meat Preserve* | 1,0467 | 11,1 g | 61,76 g | . . . Spuren | | | |
| *Real Australian Meat Preserve* von DELVENDAHL u. KÜNTZEL, Berl. | 1,0799 | 20,7 g | 100,0 g | | | | |

(AGes. **6**. 119—23.) PROSKAUER.

**E. Polenske**, *Untersuchung eines „Deutsche Butterfarbe" genannten Präparates von Theodor Heydrich in Wittenberg.* Der Farbstoff ist Orleans, denn derselbe giebt die charakteristische blaue Färbung mit konz. $H_2SO_4$ u. wird von rauchender $HNO_3$ zunächst blau, dann grün und gelb gefärbt. A. entzieht dem Öl, in welchem der Farbstoff in der Butterfarbe gel. ist, diesen letzteren. (AGes. **6**. 123.) PROSKAUER.

## Mineralogische und geologische Chemie.

**Ansimiroff**, *Petrographische Skizze des östlichen Teiles des Koktschetawsk-Kreises im Akmolinsk-Gebiete.* Es ist der zwischen Ischim u. Irtysch gelegene Komplex, selbst bisher in der russischen Litteratur kaum genannt, welcher vom Vf. geologisch untersucht wurde, u. von den Goldseifen u. Kupfererzen abgesehen, auch wissenschaftlich des Interessanten genug bietet. Das Hauptareal wird allerdings von eintöniger, aus Diluvium gebildeter Steppe eingenommen, aus welcher von Granit u. verschiedenen Schiefergesteinen gebildete Kuppen hervorragen. Die letzteren sind Quarzite und

Quarzitschiefer mit access. Muscovit, Orthoklas, Zirkon, Hämatit, Magnetit; Kalksteine mit Epidot und Actinolith, Amphibolit, Actinolithschiefer (mit Orthoklas, Plagioklas, Quarz, Granat und Magnetit); Gneis mit access. Hornblende, Granat, Zirkon; Glimmerschiefer und Phyllite. Die Granite sind eigentliche stockförmige Granitite mit wenig Biotit u. spärlicher access. Hornblende, Zirkon, Apatit, Magnetit, selten Titanit, wahrscheinlich sekundärem Muscovit u. Epidot. Die Feldspate sind Orthoklas, Mikroklin, Oligoklas, zuweilen auch Mikroperthit. Die Ganggranite sind zum Teil pegmatitische Muscovitgranite mit access. Turmalin. Von sonstigen Ganggesteinen wurden angetroffen: Olivindiabas, Melaphyr, Granitporphyr, zum Teil mit granophyrischer Grundmasse, Dioritporphyrit, Uralitporphyrit, normaler Porphyrit u. Quarzporphyr. (Westsib. Abt. d. k. r. geogr. Ges. 1887. 1—96; MJa. 1889. I. 433—37. Ref. TSCHERNYSCHEFF.) SAUER.

**M. Geldmacher**, *Beiträge zur Verwitterung der Porphyre.* Von den unten gegebenen Analysen beziehen sich Nr. 1—6 auf eine Verwitterungsreihe, welche in einem Steinbruche am Trothaer Felsen bei Halle a./S. gesammelt wurde. Unter der Ackerkrume steht zunächst eine thonartige, strukturlose Schicht an, darunter eine weiche, brüchige, aber noch mit deutlicher Struktur versehene (Anal. 4). Tiefer folgt eine härtere Lage von grünlicher Farbe (Anal. 5); dieselbe geht nach abwärts in eine solche von gelblichweifser Farbe u. sodann in eine solche von rötlicher, derjenigen des Porphyrs ähnlicherer Farbe über (Anal. 3). Dann folgt zuerst noch etwas bröckelicher Porphyr (Anal. 2) u. endlich das feste Gestein (Anal. 1), in welchem bei Verarbeitung gröfserer Mengen Kupfer u. Titansäure nachgewiesen werden konnten. Dieser Verwitterungsreihe wird als extremstes Verwitterungsprod. ein in der Nähe anstehendes thoniges, zwischen den Fingern zerdrückbares Gestein angefügt, welches aber durch die Struktur die Abstammung von Porphyr immerhin erkennen läfst (Anal. 6); die gegebene Zus. bezieht sich übrigens auf ein Schlämmungsprodukt des betreffenden Gesteins, durch welche Operation der Gehalt an Kieselsäure vermindert erscheint. Der Gang der Verwitterung, wie er sich aus dieser Analysenreihe ergiebt, führt zu einer relativen Anreicherung an Thonerde, einer Vermehrung des Gehaltes an W., dagegen einer Verminderung des Eisengehaltes. Weniger klar sind die Verhältnisse beim Kalk, dessen Abgang durch Zufuhr vermittels Kohlensäure haltigen W. leicht paralysiert werden kann. Von den Alkalien ist Natron hinfälliger als Kali.

a. Bauschanalysen; b. Lsg. in Essigsäure; c. Lsg. in Salzsäure.

| | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | FeO | CaO | MgO | $K_2O$ | $Na_2O$ | $H_2O$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1a. | 70,87 | 13,82 | 3,28 | 1,37 | 0,46 | 0,28 | 6,19 | 3,67 | 1,53 |
| 2a. | 73,16 | 12,23 | 1,33 | 0,86 | 0,43 | 0,37 | 4,64 | 5,54 | 1,62 |
| b. | 0,0702 | | 0,4100 | | 0,1596 | 0,0270 | 0,1980 | 0,1180 | — |
| c. | 0,4788 | | 2,2206 | | 0,1810 | 0,0950 | 1,3920 | 1,2760 | — |
| 3a. | 71,39 | 16,94 | 0,70 | 0,50 | 0,41 | 0,43 | 5,68 | 1,80 | 1,93 |
| b. | 0,1064 | | 0,2850 | | 0,1208 | 0,0170 | 0,1620 | 0,1400 | — |
| c. | 0,5429 | | 1,2140 | | 0,0580 | 0,0540 | 1,1110 | 1,1350 | — |
| 4c. | 0,459 | | 3,561 | | 0,791 | 0,147 | 0,402 | 0,178 | — |
| 5c. | 0,542 | | 3,725 | | 0,453 | 0,188 | 0,520 | 0,154 | — |
| 6a. | 63,69 | 25,09 | 2,13 | 0,77 | 0,43 | 0,99 | 4,01 | 1,95 | — |

Summen: 1a. 101,47; 2a. 100,18; 2b. 0,9828; 2c. 5,6434; 3a. 99,74; 3b. 0,8312; 3c. 4,1149; 4c. 5,538; 5c. 5,582; 6a. 99,06.

Beigegeben sind der Arbeit ferner einige Analysen, welche nicht im direkten Zusammenhange mit dieser Verwitterungsreihe stehen. Von ihnen bezieht sich Nr. 1 auf den Feldspat des unter Nr. 1a. analysierten Porphyrs, Nr. 2—5 sind sonstige Porphyre aus der Umgegend von Halle, von denen der erste als „roter", die übrigen als „obere" bezeichnet werden.

| | $SiO_2$ | $Fe_2O_3$ | $Al_2O_3$ | FeO | CaO | MgO | $Na_2O$ | $K_2O$ | $H_2O$ | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 66,14 | 0,83 | 16,77 | — | 1,22 | — | 3,71 | 11,91 | — | 100,56 |
| 2. | 70,11 | 2,12 | 14,33 | 1,03 | 0,39 | 0,30 | 3,60 | 6,93 | 1,70 | 100,51 |
| 3. | 71,11 | 0,70 | 17,05 | 0,77 | 0,53 | 0,36 | 2,29 | 4,96 | 2,84 | 100,61 |
| 4. | 68,48 | 0,95 | 18,55 | 0,94 | 0,92 | 1,04 | 4,17 | 3,23 | 2,75 | 101,03 |
| 5. | 70,37 | 1,02 | 17,57 | 0,87 | 0,30 | 0,62 | 1,93 | 5,29 | 2,35 | 100,32. |

(Diss. 22. Sten. 25/1. Leipzig. [Erlangen. Univ.-Lab. f. ang. Chem.].) Nies.

**G. Rupprecht,** *Beiträge zur chemischen Kenntnis einiger Gesteine und Mineralien Corsikas.* Die Gesteine sind von Oebbeke gesammelt worden. 1. Graublauer *Granitit* (*Biotitgranit*), D. 2,674; von Ajaccio; die Feldspate sind nach der optischen Unters. sowohl Orthoklas als Plagioklas; spektralanalytisch liefs sich Ti, As, Sn, Cu, Mn, Zn, Ca, Mg, Ba und Li nachweisen; auffallend ist der geringe Gehalt an Magnesium, da der schwarze Glimmer höchstwahrscheinlich Biotit ist. In einem benachbarten Granitvorkommen wurde Eisenkies mit Spuren von As, Sb und Cu aufgefunden. — 2. und 3. Grobkörniger *Granitit* (*Biotitgranit*), von der Solarioquelle, 3 km westlich von Ajaccio; in Spuren liefsen sich Ti, Sn, Cu, Mn, Mg, Ba, Li und $P_2O_5$ nachweisen; in zur Analyse hinreichender Menge und Reinheit konnten nur die gröfseren Feldspate unter allen sonstigen Bestandteilen vermittels der Thoulet'schen Lsg. gewonnen werden: 2. *Mikroklin*, D. 2,569 und 3. isomorphe Mischung von *Albit* und *Mikroklin*, D. 2,601. — 4. *Quarzporphyr*, östlich von Ajaccio; in Spuren Ca und Mg nachweisbar; D. 2,626. — 5. und 6. Grobkörniger *Granitit* von Apietto, 12 km von Ajaccio; Ti, Cu, Mn, Ca, Ba, Mg, Li und $P_2O_5$ in Spuren enthaltend; durch die Thoulet'sche Lsg. liefsen sich zwei Feldspate isolieren: 5. ein roter, zum Teil zersetzter, und 6. ein weifser mit der D. 2,623, *Albit*. — 7. Roter, feinkörniger *Granit* (*Muscovitgranit*) von Apietto, vermutlich einen Gang im grobkörnigen Granit bildend; enthält Ca, Ba, Li und $P_2O_5$ in Spuren; D. 2,573. — 8. u. 9. Grobkörniger *Granitit* vom Kloster „La Trinité", 5 km von Bonifacio entfernt; Spuren von Ba enthaltend; durch die Thoulet'sche Lsg. wurden zwei Feldspate gewonnen: 8. rötlicher *Orthoklas* mit der D. 2,539 und 9. *Albit* mit der D. 2,598. — 10—14. *Kugeldiorit* aus dem Valle d'Orezza; unter Anwendung der Thoulet'schen Lsg. wurde eine *Hornblende* von der D. 3,092 isoliert, deren abnorme, unter 10. gegebene Zus. gegenüber der u. Mk. sich ergebenden Reinheit des Materials auffallend ist. Die Feldspate liefsen sich nicht rein abtrennen: 11. ist ein Gemenge entweder von *Anorthit* und *Orthoklas*, oder, was der Vf. eher anzunehmen geneigt ist, von Anorthit und Quarz, da bei entsprechender Behandlung mit Salzsäure und Alkali 8,93% unl. Kieselsäure verbleiben; 12. ist die Umrechnung unter dieser Annahme, die dann *Anorthit* ergiebt. Dem zweiten Feldspat (13.) von der D. 2,739 ist Hornblende beigemengt, die unter 14. in Abzug kam; nach dieser Korrektur erweist sich auch dieser Feldspat als *Anorthit*. — 15. *Glimmer* (*Lepidomelan*) aus dem grobkörnigen Granit vom Kloster „La Trinité" (vgl. die oben unter 8. und 9. gegebenen Analysen).

| | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | FeO | MgO | CaO | $K_2O$ | $Na_2O$ | $H_2O$ | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 66,62 | 17,35 | 3,91 | 0,19 | — | — | 4,93 | 4,52 | 1,85 | 100,36[1] |
| 2. | 64,05 | 19,52 | 0,27 | 0,05 | — | — | 15,83 | 1,45 | — | 101,17 |
| 3. | 64,00 | 19,53 | 0,60 | 0,13 | — | 0,92 | 5,16 | 9,92 | — | 100,26 |
| 4. | 73,69 | 14,26 | 0,73 | 0,41 | — | — | 7,84 | 3,76 | 0,31 | 101,00 |
| 5. | 61,14 | 21,73 | 0,29 | 0,03 | — | — | 14,97 | 2,79 | — | 100,95 |
| 6. | 66,82 | 19,83 | 0,07 | 0,50 | — | — | 0,96 | 11,19 | — | 99,37 |
| 7. | 73,79 | 12,36 | 0,63 | 0,52 | 0,19 | — | 5,71 | 5,45 | 0,51 | 99,16 |
| 8. | 63,77 | 18,83 | 0,30 | 0,19 | — | — | 12,90 | 3,75 | — | 99,74 |
| 9. | 64,08 | 19,80 | 0,16 | 0,11 | — | 2,37 | 1,51 | 12,65 | — | 100,68 |

[1] Einschliefslich 0,99% $P_2O_5$.

| | $SiO_2$ | $Al_2O$ | $Fe_2O_3$ | FeO | MgO | CaO | $K_2O$ | $Na_2O$ | $H_2O$ | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10. | 45,77 | 13,82 | 6,33 | 5,93 | 15,68 | 10,74 | — | 0,92 | — | 99,19 |
| 11. | 51,51 | 30,77 | 0,64 | — | 0,31 | 14,34 | 0,90 | 2,16 | — | 100,73 |
| 12. | 42,58 | 36,43 | 0,76 | — | 0,37 | 16,98 | 1,06 | 2,25 | — | 100,73 |
| 13. | 44,03 | 33,83 | 0,93 | 0,21 | 0,37 | 17,44 | 0,56 | 2,41 | — | 99,78 |
| 14. | 43,97 | 34,57 | 0,73 | — | — | 17,69 | 0,58 | 2,46 | — | 100. |

| | $TiO_2$ | $SiO_2$ | $SnO_2$ | $P_2O_5$ | Fl | $Mn_2O_4$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 15. | 0,22 | 34,25 | Spur | 0,22 | Spur | 1,45 | 12,60 | 21,19 |

| FeO | CaO | MgO | $K_2O$ | $Na_2O$ | $Li_2O$ | Summe | D. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 17,31 | 1,66 | 1,07 | 6,81 | 1,73 | 0,16 | 98,66 | 3,143. |

(Diss. 31. Sten. 25/1. Breslau. [Erlangen. Univ.-Lab. f. angew. Chem.].) NIES.

**L. Darapsky**, *Mitteilungen aus Chile. Wasser von Taltal.* Das Trinkwasser dieses Hafens (Küste der Wüste von Atacama) wird ausschliefslich durch Kondensation gewonnen. In einigen Brunnen findet sich dagegen brakisches W., das für Vieh, Pflanzen und Kesselspeisung tauglich befunden wird. Ein solcher Brunnen von 16 m Tiefe, wenige hundert Meter vom Meere gelegen und mit dessen Wasserspiegel fast in gleicher Wasserhöhe ergab pro 1 l 5,662 g Trockenrückstand und 5,372 Glührückstand:

| $Na_2O$ | $K_2O$ | CaO | MgO | $SO_3$ | Cl | $Al_2O_3$ u. $Fe_2O_3$ | $SiO_2$ | $CO_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,681 | 0,023 | 0,684 | 0,264 | 0,811 | 2,558 | 0,016 | 0,020 | Spur. |

Vf. beschreibt ferner einen *Cerusit* und einen *Freibergit*, eine ebendort sehr verbreitete aber nur selten reine Art von Fahlerz. (ChZ. **14**. 5. 1/1.) SACHSSE.

**C. Klement**, *Die artesischen Brunnen von Willebroeck.* Dieser Ort ist nach dem Vf. eine wichtige Lokalität im Süden von Boom an dem Rupel (localité importante au Sud de Boom, sur le Rupel). Vf. teilt die Analysen zweier Wässer aus artesischen Brunnen mit, welche reich an Natriumcarbonat sind. (Bull. de la Soc. Belge de Géologie. **3**. 259—70. [9/10.*] 89.) SACHSSE.

**E. W. Hidden**, *Bericht über Wasseruntersuchungen.* Die drei Sodaseen des oberen San Joaquin Thales in Californien: Kern-, Buena Vista- und Tulare-See, bildeten, wie aus der Konfiguration der Gegend hervorgeht, früher eine zusammenhängende Fläche, standen also sicher auch unter denselben Bedingungen der Zufuhr der Mineralsalze. Da der einstmalige Hauptzufluſs, der Kernfluſs, zum Nutzen von technischen Unternehmen seit Jahren abgeleitet wurde, stehen die Seen unter dem Einflusse einer starken Verdunstung ohne eine paralisierende Zufuhr von W. Die groſse Steigerung ergiebt sich bei dem Vergleich der Zahlen für den Gesamtrückstand, welche die Analysen aus dem Jahre 1880, 1888 und 1889 ergaben. Zugleich aber ändert sich die das Verhältnis zwischen dem Carbonat einerseits und den übrigen Salzen, namentlich Natriumchlorid und -sulfat andererseits im Sinne einer Anreicherung der letzteren, wie die beiden letzten Spalten der kleinen Tabelle zeigen:

| | Rückst. | Soda | Natriumchlorid u. Sulfat. |
|---|---|---|---|
| 1880. Tulare, an der Mündung des Kingflusses | 38,55 | 1 : | 1,11 |
| 1880. Tulare, Seemitte . . . . . | 81,83 | 1 : | 1,29 |
| 1880. Tulare, südliches Ende . . . . . | 81,49 | 1 : | 1,35 |
| 1888. Tulare, Seemitte . . . . . | 204,00 | 1 : | 1,58 |
| 1889. Tulare, nördliches Ende . . . . . | 303,07 | 1 : | 1,94 |
| 1880. Kern . . . . . | 211,50 | 1 : | 1,78. |

(Im Ausz. Sil. [3.] **39**. 165—66. Ref. J. D. DANA. 1/2.) NIES.

**W. P. Mason**, *Die Manganwässer von Excelsior Springs.* Die Quellwässer von Excelsior Springs, einem Badeorte in der Nähe von Kansas, Mo., in Nordamerika, enthalten in einer Million Teilen W.:

| $MnCO_3$ | $Al_2O_3$ | $SiO_2$ | $K_2SO_4$ | NaCl | $FeCO_3$ | $CaCO_3$ | $MgCO_3$ | KCl | $NaHCO_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 9,41 | 2,10 | 12,00 | 4,86 | 17,60 | 23,43 | 362,75 | 54,70 | 2,80 | 9,35. |

Die Anwesenheit von viel Mangan in der leicht assimilierbaren Form des Dicarbonats zusammen mit Eisendicarbonat macht die Wässer für Fälle von Blutleere und ähnliche zu sehr wertvollen in therapeutischer Hinsicht. (ChN. **61**. 123.) Bodl.

**E. Cohen**, *Chemische Untersuchung des Meteoreisens von S. Juliao de Moreira* (Portugal), *sowie einiger anderen hexaëdrischen Eisen*. 1. *Nickeleisen* ergab die Zus.:

| Fe | Ni | Co | Cu | P | Schreibersit |
|---|---|---|---|---|---|
| 93,19 | 6,02 | 1,02 | 0,09 | 0,05 | 0,05 |

nach Abzug des direkt als Rückstand gewogenen u. aus P berechneten Schreibersites auf 100 bezogen:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 92,92 | 5,98 | 1,01 | 0,09. |

Ein Vergleich mit anderen zuverlässigen Analysen von hexaëdrischem Nickeleisen, welche sich in der Form von Kamazit am Aufbau der oktaëdrischen Eisen sich beteiligen, lehrt auffallend ähnliche Verhältniszahlen von Fe, Ni + Co erkennen, so daſs man daraus schlieſsen möchte, daſs dem hexaëdrischen Fe überhaupt ein ziemlich konstanter Gehalt von 6—7% Ni + Co zukomme. — 2. Die *Rostrinde* ergab in der Bauschanalyse (eine Zergliederung in die einzelnen Komponenten war mechanisch u. chemisch nicht durchzuführen):

Unl. Rückstand (Schreibersit 2,4; Quarz 0,94) = 3,34; $Fe_2O_3$ = 88,21;
NiO + CoO = 8,49; $P_2O_5$ = 2,11.

Danach ist die Rinde als ein Gemenge von Nickeleisen u. Schreibersit u. deren Zersetzungsprodd. zu betrachten, unter welchen solche von Schreibersit wegen des hohen $P_2O_5$-Gehaltes reichlich vertreten sein müssen. — 3. *Troilit*. Das Schwefeleisen war reichlich mit Zersetzungsprodd. durchwachsen, seine Zus. daher nur indirekt zu ermitteln, indem einmal in der mit $HNO_3$ oxydierten Lsg. $Fe_2O_3$ u. $SO_3$ bestimmt u. daraus ein Gemenge von 60,14 Troilit u. 37,58 $Fe_2O_3$ berechnet wurde, andererseits der aus salzsaurer Lsg. sich entwickelnde $H_2S$ durch Silbernitratlsg. bestimmt wurde. Die Differenz der ersten u. zweiten S-Bestimmung giebt die Menge des in der salzsauren Lsg. bereits durch $FeCl_3$ reduzierten $H_2S$ an, u. zwar = 7,49 S. Diesem entsprechen aber aus dem Chloride 37,39% $Fe_2O_3$, d. h. fast gleich der oben berechneten Beimengung. — 4. Der *Schreibersit* wurde, da er sich nicht rein erwies, u. ein Vorversuch fast vollständige Unl. in kalter HCl (1 W.; 1 HCl) ergeben hatte, durch HCl gereinigt.

Das Mittel zweier gut übereinstimmender Analysen giebt die Werte:

| P | Fe | Ni | Co |
|---|---|---|---|
| 15,74 | 69,54 | 13,81 | 1,31 |

und daraus die Formel: $Fe_3(Ni, Co)P_2$.

Eine Zusammenstellung von nicht weniger als 24 Schreibersitanalysen der verschiedensten Fundorte zeigt, daſs das Verhältnis von Fe : Ni + Co : P überaus variabel, also an eine Verbindung nach festen Verhältnissen nicht zu denken ist. Am häufigsten kehrt allerdings das durch obige Analyse gegebene Verhältnis, annähernd wenigstens, nämlich in acht Analysen wieder.

Im Anschluſs hieran wird die von Vf. (1) u. C. Fischer (2) ermittelte Zus. des hexaëdrischen Nickeleisen von Fort Dunkan (Texas) u. eines solchen von Scottsville (Kentucky) mitgeteilt.

| | Rückstand | Cu | P | Fe | Ni | Co | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 0,01 | nicht bes. | 0,28 | 92,58 | 6,66 | 0,93 | |
| 2. | 0,02 | 0,10 | 0,15 | 93,14 | 5,73 | 0,99 | ; also nach Abzug des |

Schreibersits auf 100 ber. für Ni + Co ähnlich wie oben: 6,99 bez. 6,50%.
(MJa. 1889. I. 215—30.) Sauer.

## Analytische Chemie.

**F. A. Hoffmann**, *Erkennung u. Bestimmung der freien Salzsäure im Magensaft.* Die Methode beruht auf der Eigenschaft von Mineralsäuren, Rohrzucker zu invertieren. Der zu unters. Magensaft wird mit einer bekannten Rohrzuckerlsg. zusammengebracht u. die Drehung unters., wobei man zur Kontrolle reinen Magensaft ohne Zuckerlsg. stehen läfst u. ihn auf eine etwaige Änderung der Polarisation hin prüft, weil darin rechtsdrehende Körper vorhanden sein können. Ferner mufs man eine dritte Probe mit Rohrzucker, essigsaurem Natron und Magensaft aufstellen, damit das Acetat die etwa vorhandene HCl binde und etwa anwesende Fermente, welche wie die HCl wirken, dadurch zur Kenntnis bringe. Die Methode gestattet, die vorhandene freie HCl quant. zu ermitteln. (Ckl. 1889. Nr. 46; Cm. **28**. 137. 22/2.) PROSKAUER.

**Richard L. Wagner**, *Über die quantitative Ermittellung des Stickstoffgehaltes organischer Substanzen mit Hilfe alkalischer Permanganatlösung.* Mit Rücksicht auf die Mitteilungen von E. DONATH (s. u. S. 735) teilt Verfasser mit, er habe schon vor 5 Jahren beobachtet, dafs bei der Einw. alk. $KMnO_4$-Lsg. auf stickstoffhaltige organische Substanzen neben $NH_3$ beträchtliche Mengen Alkalinitrit auftraten und, dafs bei reinen Nitroverbb. die $NH_3$-Entwickelung ausblieb. CLOEZ und GUIGNET, WANKLYN und CHAPMAN, auch WÖHLER erkannten die oxydierende Wirkung alk. $KMnO_4$-Lsgg. auf stickstoffhaltige Verbb. Bei den quantitativen Versuchen läfst Vf., um ein Entweichen des $NH_3$ zu verhindern, alk. $KMnO_4$-Lsg. und Substanz in ca. 20—30 cm langen, geschlossenen, an einem Ende kapillarisch ausgezogenen Verbrennungsröhren aufeinander einwirken. Die Erhitzung der bis auf ein geringes Lumen gefüllten Röhren geschieht im schräg aufgestellten Schiefskasten 2—2½ Stunden lang auf 150—170°. Die Röhren wärmt man auf dem Wasserbade gut vor und schüttelt den Inhalt kräftig durch, um eine vollständige Verbrennung zu erzielen. Nach beendeter Operationsdauer öffnet man die Röhren vorsichtig, bringt das Reaktionsprod. unter Zuhilfenahme eines Messingdrahtes in eine Porzellanschale und reduziert das noch vorhandene Manganat in der Wärme mit $MnSO_4$ und etwas $Na_2CO_3$. Das klare und manganfreie Filtrat vom Mn-Nd. konz. man vorsichtig in 200—250 ccm-Kölbchen, die in schräger Lage über freier, kleiner Flamme aufgestellt werden. Die $HNO_3$-Bestimmung geschieht nach dem etwas veränderten EDER'schen Verfahren. Vf. wendet 0,05—0,1 g Substanz, die 25—30fache Menge $KMnO_4$ und 5 ccm 25%ige KOH-Lsg. an. Die Versuche mifslingen oft, teils infolge Zertrümmerung der Röhren, teils infolge unvollständiger Oxydation. Bei gutem Gelingen wird sämtlicher N zu $N_2O_5$ oxydiert bei allen den Verbb., die schon bei analoger Behandlung im Reagierrohr keinen N entwickeln. Praktische Verwendung kann das Verfahren nur bei den Nitroverbb. und Salpetersäureäthern finden. Die nichtflüchtigen und in Alkalien löslichen Vertreter dieser Gruppen können schon in einer Porzellanschale mit alk. $KMnO_4$-Lsg. oxydiert werden, wobei es vorteilhaft ist, das überschüssige $KMnO_4$ mit A. zu reduzieren und dann im Filtrate vom Mn-Nd. den Nitrat- oder Nitritstickstoff in $NH_3$ überzuführen und dieses zu messen. Das ganze Filtrat vom Mn-Nd., ca. 100—150 ccm, wird in einen Rundkolben von 600—750 ccm gefüllt, 2 g gel. $FeSO_4$ u. ca. 1—2 g Zn-Staub zugegeben, umgeschüttelt und hierauf mit HCl angesäuert. Die vorhandenen Stickstoffsäuren werden so binnen wenigen Minuten bei gelinder Wärme zu $NH_3$ reduziert, das, wie bekannt, in $^1/_{10}$-Normalsäure übergetrieben wird. — Die Beleganalysen von $(NH_4)_2SO_4$, Asparagin, Leucin, Caffeïn, Ferrocyankalium, Chinin, Brucin, Trinitrophenol, Nitrobenzol, Dinitrokresol, o-Nitrophenol, o-Nitrobenzoësäure stimmen gut; diejenigen von Harnsäure und salzsaurem Anilin ergaben ca. 3% Verlust.

Mit alk. $KMnO_4$-Lsg. hat Vf. auch den *Schwefelgehalt im Schwefelkohlenstoff und Thiophen* bestimmt. Die Fll. (0,05—0,1 g) wurden in sehr dünnwandige Glasbehälter

eingeschlossen, deren Zertrümmerung im zugeschmolzenen Glasrohre durch kräftiges Schütteln bewirkt wurde. Resultate gut. (ChZ. **14**. 269.) HEFELMANN.

**Eduard Richter**, *Neue Reaktionen auf Kohlenoxydgasblut.* Der CO-Blutfarbstoff besitzt eine gröfsere Beständigkeit als das gewöhnliche Blut und darauf beruht bekanntlich der Nachweis des CO. Vf. wendet als Reagenzien die folgenden an: 1. man verdünne 3 ccm der beiden Blutarten mit 100 Tln. W., setze zu 10 ccm dieser Lgg. 2 ccm 2%iger Traubenzuckerlsg. und 2 ccm Kalkwasser hinzu u. erhitze; 2. zu derselben Verdünnung wird neben 2 ccm obiger Zuckerlsg. Bariumcarbonat zugefügt u. erhitzt; 3. 5 ccm beider Blutarten werden auf 200 verd., mit zwei Tropfen schwefelgesättigtem Ammoniumsulfhydrat u. je tropfenweise bis zu sechs Tropfen mit halb verd. Ameisensäure versetzt; CO-Blut wird durch diese Reagenzien nicht verändert. (Analog der Ameisensäure wirkte Weinsäure, Milchsäure u. Phosphorsäure.) Die Proben zwei u. drei zeigen tagelang die Rk., namentlich nach Zusatz von etwas W. Die spektroskopische Analyse bleibt an Empfindlichkeit hinter der chemischen zurück. Gewöhnliches Blut giebt mit obigen Reagenzien Mifsfärbungen. (DMW. **16**. 199. 6/3. [7/12.* 89.] Greifswald. Med. Verein.) PROSKAUER.

**A. Gawalowski**, *Eine neue Reaktion für Wasserstoffsuperoxydlösungen in Gegenüberstellung zu Ozonlösungen.* Versetzt man ein $H_2O_2$-haltiges W. mit Bleiessig, so entsteht bei Ggw. von $H_2O_2$ unter gleichzeitiger Gasentwickelung anfangs ein braunroter Nd. von $PbO_2$-Hydrat, der in kurzer Zeit von braunrot in hellrot, dann orange, fleischrot und endlich in weifs übergeht. Die Rk. erfolgt selbst in sehr verd. Lgg.

Wird eine $H_2O_2$-Lg. mit basischer $CuSO_4$-Lg. versetzt, so entsteht anfangs schwarzes $CuO_2$, das rasch aus schwarz — bei starken $H_2O_2$-Lgg. unter reichlicher Gasentwickelung — in blauschwarz, graublau und schliefslich in hellblaues $Cu(OH)_2$ übergeht. — Diese Rkk. treffen auch bei allen anderen in W. l. Pb- u. Cu-Salzen in alk. Lg. zu. Wss. Ozon-Lg. wird dagegen von keinem der genannten Reagenzien verändert und bewirkt auch keine Gasentwickelung. (Rundschau **4**. 79; ApZ. 5. Rep. 63.) HEFELMANN.

**W. H. Symons**, *Nachweis von Natronsalzen in Lithionsalzen.* Der Nachweis beruht auf der geringeren Löslichkeit des NaCl in sehr konz. HCl gegenüber LiCl. 1 g Li-Salz wird in 10 ccm 32%iger HCl gelöst. Sind nur 2—3% Na-Salz vorhanden, so scheiden sich klare NaCl-Krystalle aus. In 5 g $Li_2SO_4$ können noch 0,5% Na-Salz erkannt werden, wenn man mit 20 ccm h. W. schüttelt, filtriert, das Filtrat eindampft und dann mit 2—3 ccm konz. HCl behandelt. (Chem. and Druggist. 1/2; PZtg. **35**. 129.) HEFELMANN.

**R. Jones**, *Über die Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde in Phosphaten.* Vf. hält die von EUGEN GLASER (**90**. I. 296) angegebene Methode für die zuverlässigste. Über das Auswaschen des Nd. von Eisenoxyd und Thonerde giebt Vf. folgende, das GLASER'sche Verfahren ergänzende Vorschrift. Um zu vermeiden, dafs sich das Filtrat durch Auswaschen mit h. W. trübt, bringt Vf. den Nd. stets erst mit k. W. mit Hilfe des Wischers auf das Filter u. füllt dann dasselbe dreimal mit sd. W. vermittels der umgekehrten Spritzflasche. Zur vollständigen Ausfällung des Gipses genügt $^1/_2$ Stunde, wie GLASER angiebt, nicht, Vf. läfst darum den Nd. 12 Stunden lang stehen. Vor dem Abfiltrieren des Eisenniederschlages mufs das $NH_3$ vollständig verjagt werden, da der Nd. sonst durch MgO verunreinigt werden kann. Vf. verbindet mit der GLASER'schen Methode noch die Bestimmung des CaO und der MgO. Für erstere genügt es, das im $^1/_4$-Literkolben befindliche $CaSO_4$ durch Dekantieren mit A. auszuwaschen und dann auf ein Filter zu spülen und den Nd. unter den üblichen Vorsichtsmafsregeln bis zum konstanten Gewicht zu glühen. Ebenso läfst sich auch der mit A. ausgewaschene Gips durch eine titrierte Lg. von $Na_2CO_3$ zersetzen und das überschüssige Carbonat zurücktitrieren. Resultate übereinstimmend. — MgO fällt man im Filtrat vom Eisennd. durch $NH_3$. — Die Be-

stimmung von CaO als Oxalat ist ungenau. — Nach einer Kritik der neuerdings von STUTZER (ChJ. **13**. 61) vorgeschlagenen Methode gelangt Vf. zu dem Schlusse, daſs man völlig einwurfsfreie Resultate erhalten würde, wenn man beide Methoden kombiniert: phosphorsaures Eisenoxyd und Thonerde nach GLASER und aus diesen die reinen Oxydhydrate nach STUTZER fällt. (ChZ. **14**. 269—71.) HEFELMANN.

**Ed. Donath** und **G. Hattensaur**, *Volumetrische Bestimmung des Zinks und Kupfers.* 1. *Zink.* Nach einer Kritik der bisher angewandten Methoden besprechen Vff. das von ihnen angewandte Verfahren, welches auf dem Vorschlage von GIUDICE (**82**. 6) der Fällung des Zinks mit gelbem Blutlaugensalze in weinsauer-ammoniakalischer Lsg. beruht. Aus einer solchen wird durch Ferrocyankalium ein weiſser, krystallinischer Nd. gefällt, welcher die Zus. $2(Zn_2FeCy_6) + 6NH_3 + 2H_2O$ haben soll und jedenfalls Zn und $FeCy_6$ in dem Verhältnisse, welches diese den Lehrbüchern entnommene Formel angiebt, enthält, so daſs 1 Mol. Ferrocyankalium $K_4FeCy_6$ zwei Atomen Zink entspricht. Aus ammoniakalisch-weinsaurer Lsg. wird Eisenoxyd durch gelbes Blutlaugensalz nicht gefällt, und dasselbe beeinfluſst, nach der Erfahrung der Vff., in keiner Weise die Fällung des Zinks, ebensowenig wie die Menge der vorhandenen Weinsäure. 3- 4 g der betreffenden Substanz werden je nach der Natur der Probe entweder durch Kochen mit konz. Salzsäure, unter Zusatz von etwas Salpetersäure oder mit Königswasser gelöst und, ohne die Gangart abzufiltrieren, auf ein bestimmtes Volum mit W. verdünnt. Von dieser Fl. versetzt man einen bestimmten Teil mit 20—25 ccm konz. Weinsäurelsg., setzt $NH_3$ bis zum schwachen Vorwalten dazu u. erwärmt die Fl. bis auf 80°. Nun läſst man in dieselbe titrierte Blutlaugensalzlsg. (33,5 g pro 1 l W., so daſs 1 ccm derselben = 0,010 g ZnO ist) einflieſsen, bringt dann einen Tropfen der Fl. samt Nd. mit einem Glasstabe auf eine Porzellanplatte, daneben einen Tropfen konz. Essigsäure u. läſst dieselben zusammenlaufen. Ein Überschuſs von Ferrocyankalium veranlaſst an der Berührungsstelle eine Blaufärbung. Sollten die zu untersuchenden Proben zu wenig Eisenoxyd enthalten, so muſs noch etwas Eisenchlorid zugesetzt werden. Es soll womöglich das Verhältnis zwischen Zn u. Fe in der Untersuchungsfl. das gleiche sein, wie in der Zinklsg. von bekanntem Gehalte, die man unter Zusatz von Eisenchloridlsg. zur Titerstellung des Ferrocyankaliums verwendet hat.

2. *Kupfer.* Auch das Cu läſst sich in ammoniakalisch-weinsaurer Lsg. mit Ferrocyankalium bestimmen. Vermeidet man hierbei einen Überschuſs von $NH_3$, so fällt ungefähr 1 Mol. $K_4FeCy_6 + 3H_2O$ 1 Atom Cu aus. Die Erkennung der Endrk. ist dieselbe wie beim Zink. (ChZ. **14**. 323—25. 8/3.) SACHSSE.

**G. Lunge**, *Zur gasvolumetrischen Analyse durch Wasserstoffsuperoxyd.* Vf. erkennt die von BAUMANN u. VANINO (ZAng. **90**. 542. 543) ausgearbeiteten Tabellen für Berücksichtigung von Temperatur und Druck bei der gasvolumetrischen Analyse von $MnO_2$ als richtig an, hält dieselben jedoch jetzt für überflüssig geworden durch Erfindung des von ihm Gasvolumeter benannten Apparates. Vf. hält das BAUMANN'sche Gewicht für 1 ccm O = 1,43003 mg für richtiger, als das ehedem von ihm angenommene, 1,4333 mg, welch' letzteres Vf. durch Multiplikation des Litergewichtes von H = 0,08958 g mit dem abgerundeten Atomgewichte von O = 16 erhalten hatte. Bei Braunsteinen, welche sich in der Kälte mit $H_2O_2$ schwer zers., erkennt Vf. die BAUMANN'sche Modifikation, Erwärmen auf 70°, als vorteilhaft an. Zu der von VANINO geprüften Titerstellung des $KMnO_4$ ohne Wage, Gewichte u. bekannte Grundsubstanz nach dem Verfahren des Vf.'s bemerkt letzterer, daſs das Chamäleon *sehr stark* angesäuert werden muſs. Schlieſslich verwirft Vf. die von VANINO angegebene Modifikation seiner Chlorkalkmethode, zufolge deren das $H_2O_2$ schwach sauer, anstatt wie Vf. angegeben, schwach alkalisch sein soll, als ungenau, da er auf 120 ccm nach VANINO 0,3 ccm zu viel Gas erhielt. (ZAng. **90**. 136—39.) HEFELMANN.

**Perron**, *Prüfung des Zinns auf Blei mit Jodkalium.* Um annähernd die Menge

des in einem Zinn des Handels enthaltenen Bleis zu erfahren, soll man nach den Lehrbüchern einen Punkt der Zinnoberfläche mit Salpetersäure behandeln, dann den weifsen Fleck zur Trockne bringen und ihn schliefslich mit einer Lsg. von KJ befeuchten. Die dadurch entstehende gelbe Färbung von Jodblei soll im Verhältnisse zu dem vorhandenen Blei stehen. So einfach das Verfahren klingt, so hat es doch manche Schwierigkeiten. Verdampft man auch zur Trockne, so bleibt doch genug Salpetersäure übrig, um aus dem KJ das Jod frei zu machen. Stärkeres Erhitzen kann man nicht anwenden, weil sich sonst das Bleinitrat in Oxyd umwandelt. Es bleibt also nichts übrig, als das KJ auf den noch deutlich sauren Fleck wirken zu lassen, dabei scheidet sich Jod ab, aber nicht mit der ihm zukommenden Farbe, sondern das Jod verstärkt die Farbe des Jodbleis, so dafs man nach dem Ausfalle dieser Probe auf einen viel stärkeren Bleigehalt schliefsen müfste, als thatsächlich vorhanden. Man ist also bei dieser Probe schweren Irrtümern ausgesetzt. (JPCh. [5.] **20**. 241—42. 1/3.) SACHSSE.

**H. Haas**, *Quantitative Trennung von Titan und Zinn.* Vf. schreibt folgendes Verfahren vor, das auch bei Ggw. von sehr geringen Mengen Titan anwendbar ist: 5—10 g des fein gebeutelten Minerales werden in einem geräumigen Platintiegel mit etwas W. zu einem Brei angerührt, dann so viel verd. (1 : 10) $H_2SO_4$ hinzugefügt, dafs der Brei ganz dünnflüssig wird, u. danach unter zeitweiligem Zusatze von HFl u. etwas verd. $H_2SO_4$ so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis einesteils die $SiO_2$ vollständig verflüchtigt ist, anderenteils die zurückbleibenden Verbb. in Sulfate übergeführt sind. Man giebt nun noch 10—20 ccm verd. $H_2SO_4$ hinzu, dampft auf dem Wasserbade völlig ab u. überzeugt sich durch vorsichtiges Erhitzen mit einer Flamme, ob auf einem darüber gelegten Uhrglase noch Ätzung stattfindet. Nach Verjagen aller HFl giebt man etwas W. hinzu, digeriert noch einige Zeit auf dem Wasserbade und spült den Inhalt des Tiegels in eine geräumige Porzellankasserole. Man neutralisiert mit NaOH, giebt 2 g konzentrierte $H_2SO_4$ hinzu, bringt das Volum der Fl. auf etwa 400 ccm und kocht unter Ersatz des verdampfenden W. 6 Stdn. lang. Dann filtriert man, wäscht mit h. W. nach, bringt das Filtrat durch Zusatz von $H_2SO_4$ auf einen Gehalt von 0,5% $H_2SO_4$ und überzeugt sich durch abermaliges Kochen, ob noch etwas ausfällt. Entsteht hierbei noch ein Nd., so wird derselbe ebenfalls gesammelt und mit h. W. nachgewaschen. Beide Filterrückstände, welche alles Sn u. Ti enthalten, giebt man in einen Porzellantiegel, verbrennt die Filter vorsichtig, glüht dann noch eine Zeit lang schwach bei Luftzutritt, spült den Tiegelinhalt auf ein Filter und wäscht noch etwas mit h. W. nach. — Der Filterrückstand wird getrocknet, in einem Porzellantiegel nochmals gelinde geglüht, dann in ein Verbrennungsrohr gebracht u. $^1/_4$—$^1/_2$ Stde. im H-Strome geglüht. Nach dem Erkalten spült man die reduzierte M. mit verd. HCl in ein Becherglas, fügt 20—30 ccm 20%iger HCl hinzu u. kocht $^1/_2$ Stunde lang gelinde, filtriert nach dem Abkühlen, wäscht mit h. W. nach und reduziert den Filterrückstand nochmals, wie vorstehend. Beide Filtrate vereinigt man, neutralisiert mit $Na_2CO_3$ und leitet nach schwachem Ansäuern mit HCl 1 Stde. lang $H_2S$ ein; filtriert nach Absetzen des Nd., wäscht mit verd. Ammonacetatlsg. nach u. leitet in das Filtrat nochmals $H_2S$. Das, bezw. die Filter werden getrocknet, verbrannt und der Rückstand im H-Strome reduziert. Den Rückstand führt man mittels verd. $HNO_3$ in Metazinnsäure und schliefslich in $SnO_2$ über.

Den nach der *zweiten* Behandlung mit HCl verbleibenden Filterrückstand, welcher die Titansäure enthält, bringt man samt Filter in einen Pt-Tiegel, verbrennt das Filter, fügt die 6—10fache Menge $K_2CO_3$ hinzu und schmilzt bis zur völligen Lsg.; man weicht die Schmelze mit W. auf, verd. auf 200 ccm u. säuert mit $H_2SO_4$ an, bis die Fl. klar ist oder schwach opalisiert. Man versetzt mit $Na_2CO_3$, bis der Nd. beginnt unl. zu werden, fügt 2 g konz. $H_2SO_4$ hinzu, giebt die Fl. in eine geräumige

Porzellankasserole, bringt mit W. auf 400 ccm, kocht 6 Stdn. unter Ersatz des verdampfenden W., läfst den Nd. absitzen, filtriert, wäscht mit h. W. nach u. prüft das wieder auf 0,5% ige $H_2SO_4$ gebrachte Filtrat auf vollständige Fällung durch weiteres Kochen. Die eventuell noch Fe-haltige, gefällte $TiO_2$ wird im Tiegel, darauf im H-Strome 15 Min. geglüht. Der Rückstand wird mit W. und 20—30 ccm HCl ½ Stde. gekocht. Die unl. gebliebene, jetzt Fe-freie $TiO_2$ wird gesammelt, ausgewaschen, getrocknet, geglüht u. als $TiO_2$ gewogen. (Inaug.-Diss. Erlangen. ApZ. 5. Rep. 65—66.) HEFELMANN.

**A. Etard** und **P. Lebeau**, *Maßanalytische Bestimmung des Kupfers.* Vff. benutzten die von DENIGÈS (**89**. I. 549) beschriebene Rk., wonach Cu-Salze bei Ggw. von Bromkalium und Schwefelsäure eine rotviolette Färbung annehmen. Dieselbe beruht, wie Vff. etwas abweichend von DENIGÈS annehmen, auf der Bildung eines violetten Bromhydrates von Kupferbromid. Ein beliebiges Cu-Salz nimmt, in konz. Lsg. mit konz. Bromwasserstoffsäure im Überschusse behandelt, eine violette Färbung an, die man mit Permanganat vergleichen kann. Behandelt man dieselbe mit einer titrierten Lsg. von Zinnbromür oder von Zinnchlorür in starker HBr, so verblafst sie kaum, entfärbt sich aber zuletzt durch einen einzigen Tropfen. Die Rk. verläuft nach der Gleichung: $2CuBr_2 + nHBr + SnBr_2 = SnBr_4 + Cu_2Br_2 + nHBr$. Die Zeit, in welcher man die Zinnlsg. zulaufen läfst, sei nicht zu lang, denn $Cu_2Br_2$ regeneriert in saurer Lsg. in Berührung mit Luft das gefärbte Bromid. Da das Verfahren in dieser Form etwas kostspielig ist, so geben Vff. noch an, dafs man ohne merklichen Nachteil als Titerflüssigkeit eine Lsg. von Zinnchlorür in konz. eisenfreier Salzsäure anwenden kann. (Cr. **110**. 408—10. [24/2.*].) SACHSSE.

**W. Minor**, *Bestimmung des Kadmiums in Produkten der Zinkfabrikation.* Vf. giebt zwei volumetrische Methoden, eine indirekte u. eine direkte, zur schnellen Bestimmung des Cd in zinkischen Prodd. an:

1. *Indirekte Methode.* Man löst die zu unters. Probe mit HCl und filtriert das ungelöste Blei ab. In Lsg. sind neben Cd noch Zn, Fe und geringe Mengen As, welche letztere unberücksichtigt bleiben können. Man fällt CdS mit $H_2S$, wobei stets Zn mitgefällt wird, wägt den trockenen Nd., löst denselben in verd. HCl und setzt überschüssige NaOH zu. Die alk. Zn-Lsg. filtriert man von unl. $Cd(OH)_2$ ab und titriert Zn mit $Na_2S$, berechnet Zn auf ZnS u. zieht letzteres von dem Gewichte des CdS-Nd. ab.

2. *Direkte Methode.* Beruht auf Umsetzung neutraler Cd-Lsgg. mittels NaOH nach der Gleichung:

$$CdCl_2 + 2NaOH = Cd(OH)_2 + 2NaCl.$$

1 ccm nNaOH entspricht 0,0914 g $CdCl_2$ = 0,0558 g Cd. Alle übrigen durch NaOH fällbaren Elemente müssen vorher entfernt werden. Bei Ggw. von Fe und Zn fällt man zunächst Fe mit $NH_3$, neutralisiert nahezu mit HCl u. fällt das Cd als $Cd(OH)_2$ mit NaOH. Das gut ausgewaschene $Cd(OH)_2$ wird in HCl gelöst u. wiederholt zur Trockne verdampft. Das rückständige $CdCl_2$ nimmt man mit W. auf und titriert es mit nNaOH. Als Indikator verwendet man am besten $Na_2S$-Papier und tüpfelt bis zum Verschwinden der Cd-Rk. — Bei Proben mit sehr hohem Zn-Gehalt ist die direkte Methode nicht vorteilhaft, während für Proben mit sehr geringem Zn-Gehalt die direkte vor der indirekten Methode den Vorzug verdient. — Resultate ziemlich genau. (ChZ. **14**. 348—49.) HEFELMANN.

**Carl Friedheim**, *Neue Trennungsmethode für Vanadinsäure und Wolframsäure.* Die Trennung von Wolframsäure und Vanadinsäure hat GIBBS (AmCh. **5**. 378) durch Abscheidung der Vanadinsäure durch $NH_4Cl$ als vanadinsaures Ammon versucht, auf die Mängel dieses Verfahrens wies ROSENHEIM (**89**. I. 620) hin. Auch dessen Methode, Bestimmung der Gesamtsäuren nach Fällung als Quecksilberoxydulsalz und Titration des durch $SO_2$ in $V_2O_4$ verwandelten Vanadins mit $KMnO_4$ nach:

$5V_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5V_2O_5 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O$,
ist, abgesehen von dem allen Differenzbestimmungen anhaftenden Fehler, wenig genau, da der Endpunkt der Titration schwierig zu bestimmen ist. Die Farbe geht nämlich von blau durch gelbweifs in rötlichgelb über. Die neue Methode beruht darauf, dafs das Gemisch der Quecksilberoxydulsalze in konz. HCl l. ist, und aus dieser Lsg. W. alles Wolfram als Wolframsäure abscheidet, während V als Vanadylchlorid in Lsg. bleibt.

Vf. fällt mit konz., möglichst neutraler Lsg. von $Hg_2(NO_3)_2$ auf sd. Wasserbade und digeriert mit frisch gefälltem, überschüssigem HgO circa 20 Minuten, um die freie Säure zu neutralisieren. Man filtriert, wäscht mit Wasser und einigen Tropfen $Hg_2(NO_3)_2$, spült den Nd. in eine Schale, verdampft zur Breikonsistenz und läfst erkalten. Dann wird mit konz. rauchender HCl versetzt und 5 Minuten auf sd. Wasserbade erwärmt. Hierbei wird alles V als Vanadylchlorid, ferner fast alle Wolframsäure und das meiste Hg (als $HgCl_2$) gel., aus der blauen Lsg. fällt viel W. fast quantitativ die gel. Wolframsäure, während V und Hg in Lsg. bleibt. Der vom Filter nicht abspritzbare Rest des Hg-Nd. wird mit heifser HCl, $D_{1,12}$, gel. und die Lösung auch mit viel W gefällt. Die hierbei abgeschiedene Wolframsäure — mit $Hg_2Cl_2$ gemengt — wird nach 24 Std. abfiltriert, mit ganz schwach salzsaurem Wasser gewaschen, ein eventueller Rückstand in der Schale wird mit $NH_3$ gelöst und im Porzellantiegel verdunstet. Der Nd. wird mit dem feuchten Filter im Tiegel bei 120° getrocknet, dann geglüht (Vorsicht wegen des $Hg_2Cl_2$) u. die Wolframsäure gewogen.

Aus dem Filtrat fällt man Hg bei 80° als Sulfid, verdampft das Filtrat hiervon, oxydiert mit konz. $HNO_3$ mindestens zweimal und verdampft dann die Vanadinsäurelösung in einer Porzellanschale. Der Rückstand wird allmählich zum Schmelzen erhitzt, er ist reine Vanadinsäure mit $^1/_{10}$—$^2/_{10}$% der Gesamtmenge von $VO_2$, welche durch verd. $H_2SO_4$, worin sie unl. ist, abgeschieden wird. Besondere Sorgfalt ist darauf zu verwenden, dafs alle Reagenzien rein sind, jeder fixe Rückstand sammelt sich in der dadurch schwieriger oder gar nicht schmelzenden Vanadinsäure. (B. **23**. 353—57. 24/2. [10/2.] Berlin. II. chem. Univ.-Lab.) WAGNER.

**G. Lechartier**, *Veraschung vegetabilischer Substanzen.* (An. [6.] **19**. 421—32. — C. **90**. I. 298.) ARENDT.

**Anton Ihl**, *Pyridinbasen u. Holzsubstanz.* In einer früheren Mitteilung (**90**. I. 446) hat Vf. die Einw. des Tieröles auf Lignin erwähnt. Da Pyrroldampf die bekannte Eigenschaft hat, einen mit HCl befeuchteten Fichtenspan karminrot zu färben, so untersuchte Vf. einige im Tieröle vorkommende Pyridinbasen (Pyridin, Pikolin, Lutidin). Da dieselben die fragliche Färbung nicht zeigen, so schliefst Vf., dafs die rote Farbenerscheinung, welche Tieröl und Tabakssaft hervorbringen, nur vom Pyrrol herrührt. (ChZ. **14**. 304. 5/3.) SACHSSE.

**Ed. Ritsert**, *Die Reaktion auf aromatische Amine.* Vor kurzem hatte Vf. (**90**. 497) gelegentlich der Phenacetinprüfung die Beobachtung gemacht, dafs Anilin durch Behandlung mit $KMnO_4$ ein carbylaminartig riechendes Zersetzungsprodukt liefert, und sprach die Vermutung aus, dafs wahrscheinlich eine allgemeine Rk. auf aromatische Amine vorliege. Vf. hat eine Anzahl aromatischer Amidokörper nach dieser Richtung hin geprüft und gefunden, dafs z. B. Anilin, chlorwasserstoffsaures, bromwasserstoffsaures und oxalsaures Anilin, Monobromanilin, Äthylanilin und Diphenylamin nach erfolgter $KMnO_4$-Behandlung sowohl beim Kochen mit W. wie auch nach dem Kochen mit Kalilauge einen sehr starken, carbylaminartigen Geruch entwickelten; Acetanilid, Diacetanilid, Acettoluidid, Phenacetin und Methacetin lieferten diese Rk. nur nach dem Kochen mit Kalilauge; Monomethylanilin, Dimethylanilin, Carbanilid, Cyananilid, Methylacetanilid (Exalgin), Benzanilid und Nitrobenzol gaben diese Rk. überhaupt nicht. Vf., welcher die Unterss. fortsetzt, nimmt als wahrscheinlich an, dafs das zur Bildung von Carbylamin erforderliche C-Atom in der

Ameisensäure und Oxalsäure dargeboten wird, welche durch die durch $KMnO_4$ verursachte Spaltung des Benzolkernes gebildet wird. (PZtg. **35**. 93. 8/2.) HEFELMANN.

**S. Bein**, *Über den Nachweis der Dotterfarbstoffe.* THUDICHUM fand 1869 (Cm. 1869, 1) gelbe Farbstoffe besonders in Eidottern und bezeichnete sie als Luteïne. Dieselben werden mit $HNO_3$ erst blau, dann gelb und zeigen im Spektrum 2—3 charakteristische Streifen. MALY (M. II. 356) zeigte, daſs diese Rk. durch zwei Farbstoffe Vitellorubin und Vitelloluteïn bedingt ist, die Trennung beider Farbstoffe, von denen ersterer sehr lichtempfindlich ist, geschieht durch Tierkohle, welche das Vitellorubin absorbiert, aber an $CS_2$ wieder abgiebt. Vf. macht nun darauf aufmerksam, daſs beide Farbstoffe sehr empfindlich gegen Luft und Sonne sind, und daſs unter keinen Umständen das Nichteintreten der THUDICHUM'schen Rk. einen Schluſs auf die Abwesenheit von Eistoffen gestattet. Da auſserdem viele Stoffe mit $HNO_3$ Blaufärbung zeigen, kann auch letztere mit Sicherheit nicht als Beweis für vorhandenen Eistoff dienen. (B. **23**. 421—23. 10/3. [10/2.] Berlin. ZIUREK's Lab.) WAGNER.

**Ed. Donath**, *Über eine neue allgemeine Reaktion auf Stickstoff in organischen Substanzen.* Die Abspaltung des Stickstoffes aus organischen Substanzen nach der KJELDAHL'schen Methode erklärt Vf. auf Grund des dritten thermochemischen Grundsatzes, wonach jede chemische Veränderung, die sich ohne die Intervention einer fremden Kraft vollzieht, stets die Bildung derjenigen Körper anstrebt, die unter den vorhandenen Umständen die gröſste Wärmemenge entwickeln. Danach entsteht aus dem organischen N $NH_3$, weil in der sauren Lsg. die Bildung von Ammonsulfat die gröſste Wärmemenge frei macht. Entsprechend muſs in einer alk. Lsg. Nitrit oder Nitrat das letzte Umwandlungsprodukt sein. Des ersteren Bildungswärme ist nicht bekannt. Vf. nimmt sie in Analogie zu der Bildungswärme des Phosphites, die gröſser ist als die des Phosphates, für gröſser an als die des Nitrats. Beim Kochen von 0,03—0,05 g verschiedener N-haltiger Prodd., wie Harnstoff, Steinkohle, Ammonsulfat, Fuchsin, Nitrotoluol u. a. mit 15—20 ccm kalt gesättigter Kalilauge unter Zusatz von 0,5—1 g Kaliumpermanganat entstand immer $HNO_2$, in einigen Fällen auch $HNO_3$. Da der Nachweis beider Säuren ein sehr scharfer ist, und die gewählten untersuchten Verbb. als Typen sämtlicher N-haltiger Körper dienen können, so liegt hier eine neue allgemein giltige Rk. auf N in organischen Substanzen vor. (MCh. **11**. 15—18. Brünn. [9/1.*].) BODLÄNDER.

**Anton Ihl**, *Beiträge zu dem Kapitel: Farbenreaktionen der Kohlenstoffverbindungen. Pyrrolfarbstoffe auf der Faser darstellbar.* Die Derivate des Allylbenzols wirken auf Phenole, insbesondere auf Phloroglucin, sehr empfindlich ein, ebenso wirken die mit konz. HCl oder $H_2SO_4$ erhaltenen Zersetzungsprodukte der Kohlehydrate auf Phenole ähnlich ein, wie die im Lignin enthaltenen Allylbenzolverbindungen, so daſs, wie Vf. bemerkt, die Farbenreaktionen bei Einw. von Phenolen auf Kohlehydrate in Ggw. von konz. HCl oder $H_2SO_4$ von Allylverbindungen herrühren. Mit Phloroglucin und Pyrrol lieferten unter diesen Umständen Allylalkohol, Allylsulfid, Allylsenföl mehr oder weniger intensive rote Färbungen.

Pyrrol wirkt auch auf Benzaldehyd charakteristisch ein. Löst man etwas Benzaldehyd in A., versetzt dann mit alkoh. Pyrrollösung und HCl, so scheidet sich ein weiſser Nd. ab, der schnell graublaſsrot und endlich feurig karminrot wird. Bei Ggw. von $Fe_2Cl_6$ entsteht ein dunkler Nd. Baumwollzeug, das in sehr verd. alkoh. Benzaldehydlösung getaucht ist, wird auf Zusatz von alkoh. Pyrrollösung, HCl u. $Fe_2Cl_6$ nach schwachem Erwärmen dunkelrot gefärbt. Zeuge, die in analoger Weise mit Zimmtöl, Pyrrol, HCl und $Fe_2Cl_6$ behandelt sind, werden stark schwarz gefärbt. (ChZ. **14**. 348.) HEFELMANN.

**N. Kowalewsky**, *Verhalten der Milch zum Guajakharz.* Bekanntlich wird das Guajakharz unter dem Einflusse einer ganzen Reihe von oxydierenden Substanzen blau, und zwar muſs man eine unmittelbare Wirkung und eine mittelbare unter-

scheiden, d. h. eine solche, bei welcher die Blaufärbung nur unter Vermittelung anderer Substanzen (verharztes Terpentinöl u. a.) eintritt. Unter den Prodd. des tierischen Organismus gehört der Eiter und die Milch zu den unmittelbar, das Blut zu den mittelbar reagierenden Substanzen. Für Eiter und Blut sind in dieser Beziehung schon mehrfache Unterss. angestellt, dagegen sind über das Verhalten der Milch gegen Guajakharz nur spärliche Angaben gemacht. Nach den Unterss. des Vf.s erweist sich die Rk. der Kuhmilch (die Tiere wurden mit Winterfutter ernährt) gegen Guajaktinktur sehr unbeständig. Mit gewöhnlicher Marktmilch gelang die Rk. unter zahlreichen Proben nur ein einziges Mal. An häuslicher Milch gelang sie in den ersten 3—4 Stunden nach dem Melken, und zwar nur bei Vermengung mit einem gleich grofsen Volum konz. und etwa 2 Monate lang unter dem Einflusse des Tageslichtes gewesener Guajaktinktur. Die Rk. bestand in dem Auftreten einer unreinlich bläulichen Färbung, welche äufserst rasch verschwand. Ganz anders ist das Verhalten der Milch zu Guajaktinktur nebst Terpentinöl (sog. VAN DEEN'sche Probe). Die Rk. der Milch ist so scharf ausgesprochen und konstant, dafs sie der Blutprobe wenig nachgiebt. Die blaue Farbe erscheint allerdings nicht so gesättigt wie bei der Blutprobe und verschwindet auch rascher wie bei dieser. Um die VAN DEEN'sche Probe mit der Milch auszuführen, braucht man die drei Bestandteile nicht umzuschütteln. Man gieſst Guajaktinktur und Terpentinöl zur Milch vorsichtig hinzu, unter Vermeidung einer nennenswerten Vermischung der Fll., und läfst dann die Probe ruhig stehen. Es erscheint dann die Färbung an der Oberfläche der Milch (der untersten der drei geschichteten Fll.) und verbreitet sich allmählich nach abwärts. Ungefähr 1 Stunde nach Beginn der Rk. tritt ein allmähliches Abblassen des blauen Ringes ein und führt in etwa 3 Stunden zum Verschwinden.

Vf. hat nun weiter untersucht, welche Bestandteile der Milch an der VAN DEEN'schen Probe Anteil nehmen. Aus den Verss. ist zu schliefsen, dafs die Milchfette nicht beteiligt sind, ebensowenig wie das Caseïn. Die aktiven Agenzien der Milch sind das Laktoglobulin und Laktoalbumin. Wird frische Milch abgekocht, so zeigt sie keine blaue Färbung mehr. Die in dem Laktoglobulin und Laktoalbumin durch die hohe Temperatur hervorgerufene Veränderung vernichtet also ihre Fähigkeit, mit der Guajaktinktur und dem Terpentinöl zu reagieren. Hierin liegt ein Unterschied zwischen dem Verhalten des Blutes und der Milch, denn ersteres zeigt auch noch nach dem Kochen die genannte Rk. (Cm. 1890. 145—48. 1/3. 162—64. 8/3.) SACHSSE.

**O. Langkopf**, *Phenacetinprüfung.* Vf. fand, dafs ein Streifen Filtrierpapier, in eine alkoh. Lsg. von Phenacetin getaucht, nach dem Aufsaugen und Verdampfen der Lsg. eine gelbe Zone zeigte, und schliefst daraus, dafs das Handelsphenacetin durch einen fremden Farbstoff verunreinigt ist, welcher sich kapillaranalytisch nachweisen lasse. (PZtg. **35**. 93. 8/2.) HEFELMANN.

**Rowland Williams**, *Die Prüfung ätherischer Öle nach Maumené's Probe.* Beim Vermischen von 50 g Öl mit 10 ccm konz. $H_2SO_4$ wurden folgende Temperaturerhöhungen in Graden F. erhalten:

| Anis | Bergamotte | Cajeput | Kümmel | Kassia | Cederholz | Zimmt | Citron | Citronelle |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 156 | 178—186 | 73—91 | 120—136 | 102 | 46—55 | 136—150 | 166 | 152 |

| Nelken | Eukalyptus | Geranium | Wachholder | Lavendel | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Mitcham | Hitchin | französisch |
| 122—130 | 82—98 | 96 | 144—190 | 113—120 | 142 | 108—112 |

| Limon | Muskatblüte | Bartgras | Muſskatnuſs | Pomeranze | Pfeffermünze | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | Mitcham | amerik. | japan. |
| 152—163 | 116—122 | 104—114 | 118—123 | 144—152 | 67—70 | 72—94 | 68—78 |

| Polei | Rosmarin | Raute | Salbei | Sassafras | Terpentin | Thymian | Eisenkraut |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 54—84 | 109—134 | 151—182 | 157 | 52—89 | 136—178 | 108—132 | 104—120. |

Verschiedene Sorten Kassiaöl, die anscheinend mit Kolophonium verfälscht waren, zeigten Temperaturerhöhungen von 147—200° F. (ChN. 61. 64—65.) Bodl.

**T. Lecco**, *Untersuchung des Himbeersaftes.* Vf. fand, dafs ein von Anilinfarbstoffen freier Himbeersaft mit Alaun, $Na_2CO_3$ u. Brechweinstein blauviolette Färbung gab, eine Rk., die mit notorisch reinen Proben nicht erhalten wurde. Da nach Pabst reiner, frischer Himbeersaft mit Kaliumaluminat sich lila, mit Aluminiumacetat und Eisensalzen sich violett färben mufs, so prüfte Vf. den verdächtigen Himbeersaft nach Pabst und fand, dafs letzterer sich wie reiner Himbeersaft nach Pabst verhielt, während andererseits unzweifelhaft echtes Prod. mit Aluminiumacetat und Eisensalzen keine Violettfärbung erzeugte. Die Pabst'schen Rkk. beziehen sich jedenfalls nur auf den isolierten Farbstoff des Himbeersaftes, nicht auf den Saft selbst. (RFa. 3. 117. 15/2. Belgrad.) Hefelmann.

**de Vrij**, *Zur Prüfung von Chininum sulfuricum.* Vf. tritt neuerdings wieder für seine Chromatprobe ein, die darauf beruht, dafs die Chromate der Nebenalkaloide leichter l. sind als das Chininchromat. Vf. schlägt jetzt folgenden Weg bei der Prüfung ein: 1 g Chininsulfat wird in 40 g sd. W. gelöst, sodann fügt man 6 ccm 10%iger $K_2CrO_4$-Lsg. hinzu und läfst erkalten. Wenn die Mischung auf 15° oder darunter abgekühlt ist, reibt man die Wandungen des Gefäfses mit einem Glasstabe und bringt sodann den dicken Brei auf ein kleines Filter. Nachdem man die Mutterlauge möglichst vollständig in einem Reagierglas aufgefangen hat, fügt man einige Tropfen 10%iger NaOH hinzu. Enthält das Salz mehr als 8% Cinchonidinsulfat, so tritt fast momentan bei gewöhnlicher Temperatur Trübung ein. Enthält das Salz weniger als 8%, so bleibt die Fl. bei gewöhnlicher Temperatur zunächst vollkommen klar und beginnt erst nach längerer oder kürzerer Zeit sich zu trüben. Erhitzt man aber langsam im Wasserbade, so trübt sie sich bei einer mehr oder weniger hohen Temperatur, je nach dem Grade des angewendeten Sulfates. Bei einem Gehalt von 1% Cinchonidinsulfat blieb die Lauge nicht nur während des Erhitzens, sondern auch unmittelbar nach dem Abkühlen auf 15° vollkommen klar. Erst nach Verlauf von 24 Stunden konnte man auf dem Grunde des Reagierglases einige kleine weifse Flöckchen bemerken. Die Methode gestattet also, noch 1% Nebenalkaloide zu erkennen. (Monit. du Prat. Nov. 89; PCH. 31. 144.) Hefelmann.

**Mercier**, *Antipyrin im Harne.* Bei Ggw. von Antipyrin im Harne ist der Nachweis von Albumin schwierig und kann leicht zu Irrtümern Veranlassung geben. Das Antipyrin, welches den Organismus durchlaufen hat, bezw. dessen Zersetzungsprodd. drehen die Polarisationsebene des Lichtes nach links ab; $HNO_3$ fällt zwar Albumin, aber nicht Antipyrin. Das Tanret's Reagens (3,32 g KJ u. 1,35 g $HgJ_2$ in 20 ccm Essigsäure gel. u. mit W. auf 60 ccm verd.) fällt sowohl Albumin, wie Antipyrin; der Nd. des ersteren ist aber weder in der Wärme, noch in A. l.; das Esbach'sche (Pikrinsäure) u. Mehu'sche Reagens (Phenol u. Essigsäure zu gleichen Teilen in zwei Teilen A. werden dem mit $HNO_3$ oder $Na_2SO_4$ versetzten Harne zugefügt) verhalten sich ebenso; Ferrocyankalium u. Essigsäure fällen nur Eiweifsstoffe. Will man die Anwesenheit von Antipyrin in einem albuminhaltigen Harne konstatieren, so entfernt man das Eiweifs und wendet im Filtrat die $Fe_2Cl_6$ oder die Tanret'sche Reaktion an. Man darf den Harn nicht mit Bleiacetat behandeln, um die Eiweifsstoffe zu entfernen, weil $Fe_2Cl_6$ mit der Essigsäure eine ähnliche Rk. wie mit Antipyrin liefert; dagegen kann man Bleinitrat (1 : 20) verwenden. In diesem Falle entsteht zwar auf Zusatz von $Fe_2Cl_6$ ein weifser Nd. von $PbCl_2$, der aber beim Erwärmen verschwindet. Nach einiger Ruhe nimmt dann die obere Schicht der Fl. die charakter. Färbung an. Fehling'sche Lsg. wird von Antipyrin nur in eine mifsfarbene Fl. umgewandelt; für die Zuckerbestimmung bei Ggw. von Antipyrin ist dann die polarimetrische Methode unter Berücksichtigung der geringen durch die

Zersetzungsprodd. desselben bewirkten Linksdrehung zu verwenden. (JPCh. [5.] **21**. 195—97. 15/2.) PROSKAUER.

**Reischauer**, *Nachweis von Saccharin in Nahrungsmitteln.* Zum Nachweis des Saccharins im Zucker, Konfituren, Backwerk etc. schlägt Vf. folgendes Verfahren ein: Die in W. wohl verteilte, zerkleinerte Substanz wird mit wenig Phosphorsäure versetzt und mit Ä. wiederholt tüchtig ausgeschüttelt. Das 300—400 ccm betragende ätherische Extrakt hinterläßt beim Verdunsten einen stark süßschmeckenden Rückstand von schwachem Bittermandelölgeruch. Verbrennt man den Rückstand mit einer Mischung von $Na_2CO_3$ und $^1/_6NaNO_3$, so wird der S des Saccharins zu $SO_3$ oxydiert, und letzteres kann mit $BaCl_2$ als $BaSO_4$ bestimmt werden. Keine andere S-haltige Substanz geht in den Ä. über, daher ist das Verfahren des Vf. allgemein anwendbar. C. SCHMITT führt Saccharin bekanntlich mittels NaOH-Lag. in Salicylsäure über und weist letztere mit $Fe_2Cl_6$ nach. Da eventuell auch Salicylsäure dem betreffenden Nahrungsmittel zugesetzt sein kann, so ist der SCHMITT'sche Nachweis nicht allgemein anwendbar. BÖRNSTEIN behandelt den Atherrückstand mit wenig Resorcin und erhitzt mit konz. $H_2SO_4$. Nach dem Verdünnen mit W. entsteht auf Zusatz von $Na_2CO_3$ eine prächtige Fluoreszenz. S. C. HOOKER bemerkt, daß Resorcin schon allein mit konz. $H_2SO_3$ eine deutliche Fluoreszenz giebt. Vf. hat beobachtet, daß indes 1 mg Saccharin in 5—6 l W. eine gleich intensive Fluoreszenz liefert wie mehrere Dezigramme Resorcin. (RFa. **3**. 118.) HEFELMANN.

**L. Scholvien**, *Nachweis von Chloroform im Bromäthyl.* Vf. hat früher (**89**. II. 990) darauf hingewiesen, daß bei der Darst. des Bromäthyls aus einem Bromsalz und Ätherschwefelsäure immer ein ätherhaltiges Präparat mit zu niedriger D. erhalten wird. Da mit Hilfe von Chlf. das ätherhaltige Prod. leicht auf die richtige D. gestellt werden könnte, so empfiehlt Vf. als einfachsten Nachweis von Chlf. im Bromäthyl die Carbylaminrk., die noch bei einem Gehalt von 1% Chlf. sofort sehr scharf eintritt. Man giebt einige Kubikzentimeter des zu prüfenden Bromäthyls in ein Reagensglas, setzt ebensoviel konz. NaOH oder alkoh. KOH und einen Tropfen Anilin hinzu, schüttelt kräftig durch einander und erwärmt unter weiterem Schütteln. Es darf sich neben dem Geruch des Anilins nur der des reinen Bromäthyls bemerkbar machen. — Die vom Vf. vorgeschlagene Konservierung des Bromäthyls mit 1%igem A. scheint sich einzubürgern. (PZtg. **35**. 138.) HEFELMANN.

**A. Wetzel**, *Nachweis des Kohlenoxydhämoglobins.* Man versetzt 10 ccm des Blutes mit 15 ccm 20%iger Ferrocyankaliumlsg. und 2 ccm mittelstarker Essigsäure (1 Vol. Eisessig, 2 Vol. W.) und schüttelt sanft durch. Das Blut koaguliert zu einer allmählich festwerdenden Masse, die bei normalem Blute schwarzbraun, bei Kohlenoxydblut hellrot ist. Bei tagelangem Stehen der Probe wird das Kohlenoxydblut von oben her schwarzbraun, doch ist die Umwandlung erst nach sechs Wochen vollständig. Steht sehr wenig Blut zur Verfügung, so verd. man es mit 4—10 Tln. W. und setzt zu 10 ccm 5 ccm Ferrocyankaliumlsg. und 20 Tropfen Essigsäure. Ein zweites Verfahren ist folgendes: man verd. das Blut mit W. (1 Teil Blut, 4 Teile W.), setzt das dreifache Volum 1%ige Tanninlsg. zu und schüttelt einige Male um. Nach 24 Stunden erscheint das normale Blut grau, das kohlenoxydhaltige karmoisinrot. Die Probe ist von sehr großer Beständigkeit, der Farbenunterschied nimmt beim Stehen zu und ist selbst nach 10 Monaten in offenen Gefäßen noch sehr charakteristisch. In der Luft konnte unter Anwendung von Blut und Tannin noch ein Gehalt von 0,0023% an CO nachgewiesen werden.

Zur quantitativen Bestimmung des Kohlenoxydhämoglobins im Blute benutzt Vf. folgendes Verfahren: durch Verss. mit Blut von bekanntem CO-Gehalte wurde festgestellt, daß ein Blut, welches etwa 26,5% Kohlenoxydblut enthält, bei Anwendung von Reduktionsmitteln spektroskopisch nur einen breiten Streifen zeigt. Man setzt nun zu dem Blute, dessen Gehalt an Kohlenoxydhämoglobin bestimmt werden

soll, soviel normales Blut hinzu, daſs die angegebene Erscheinung eintritt. Aus der Quantität des erforderlichen Blutes läſst sich die Menge des CO-Hämoglobins leicht berechnen. Vf. fand so, daſs Kaninchen sterben, wenn ihr Blut zu $^3/_4$ mit CO gesättigt ist. (Verh. der phys. med. G. zu Würzburg. **23**. Cm. 1890. 170. 8/3.) SACHSSE.

**Charles A. Kohn**, *Nachweis von Glycerin*. Man führt das Glycerin in Acroleïn durch Erhitzung mit Kaliumdisulfat über, destilliert das Acroleïn ab, fängt es in W. auf und prüft das W. mit SCHIFF's Reagens (durch $SO_2$ entfärbte Fuchsinlsg.). Acroleïn ruft ebenso wie die anderen Aldehyde die Färbung des Fuchsins wieder hervor. Man kann, wenn man 10 ccm eindampft, einen Teil Glycerin in 650 Teilen W. nachweisen. Bei Ggw. von Kohlehydraten muſs man die Lsg. mit Kalkhydrat eindampfen, das Glycerin mit einem Gemisch aus 2 Tln. A. und 1 Tl. Ä. ausziehen u. den Auszug mit Kaliumdisulfat eindampfen. (JSI. **9**. 146; Liverpool Section [15/1.*].)
BODLÄNDER.

**J. Dziegielowski**, *Ein neuer Apparat zur Bestimmung des Zuckers in der Rübe*. Der Apparat Fig. 72 (I—IV) dient zur Extraktion des Rübenbreies mit A. *B* (I) ist ein Wasserbad, das so weit mit h. W. gefüllt wird, daſs, wenn das Extraktionsgefäſs

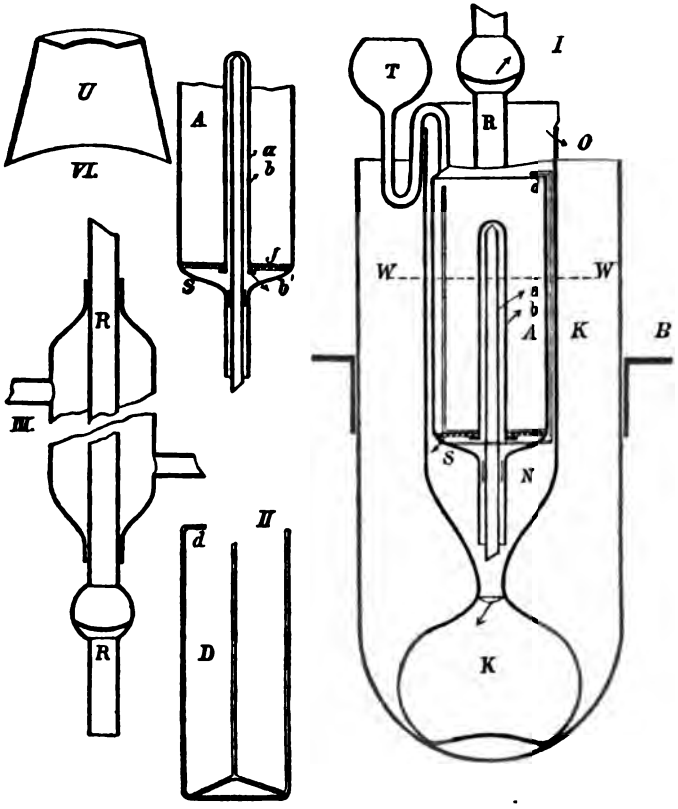



Fig. 72.

eingetaucht wird, das W. bis *W* reicht. In den cylindrischen Hals des Siedekölbchens *K* wird mittels des Drahthalters *D* (II) das Gefäſs *A* mit dem Rübenbrei eingelassen. Der Boden des Gefäſses ist mit einem Flanellring *J* bedeckt, der auf dem unteren Mantel des Rohres *b* liegt, welches zusammen mit dem engeren Rohre *a* als

Heber wirkt. Der Hals des Kölbchens wird mit dem Kautschukstopfen *O* verschlossen, durch den das Trichterrohr *T* und das mit dem Kühler (III) verbundene Rohr *R* in das Extraktionsgefäfs ragt. Man füllt durch *T* h. A. in *A*, läfst durch die Wirkung des Hebers *a b* nach *K* abfliefsen, füllt noch einmal, läfst wieder abfliefsen und gieſst dann so viel A. auf, dafs der Rübenbrei eben bedeckt ist. Dann setzt man das Ganze in das h. Wasserbad. Die A.-Dämpfe dringen zwischen den Wänden des Kölbchens und des Extraktionsgefäfses in die Höhe, verdichten sich im Kühler, der verdichtete h. A. sammelt sich in *A*, bis der Heber *a b* in Thätigkeit tritt. (DZI. 15. 170.) [BODLÄNDER.

**L. Szyfer**, *Laboratoriumspraxis.* Trotz der beinahe allgemein gewordenen Erkenntnis der Unzulänglichkeit der Saftpolarisation werden nach wie vor in den meisten Laboratorien nur die Saftunterss. ausgeführt, indem man zweierlei Gründe hierfür angiebt, nämlich: 1. dafs man bei der Digestion, resp. Extraktion der Rübe nicht die Reinheit des Rübensaftes mit der des Diffusionssaftes vergleichen kann, und 2. dafs die unmittelbare Rübenpolarisation zeitraubend ist. Die erste Ursache ist richtig, und die Saftpolarisation wird daher noch lange ausgeführt werden, der zweite Grund kann aber nicht anerkannt werden, da wir jetzt so einfache Methoden zur direkten Bestimmung besitzen, dafs dieselben nur wenig Zeit in Anspruch nehmen. Wenn man aber die Frage aufwirft, welche der Digestionsmethoden, die alkoh. oder wss., angewendet werden soll, so sind noch nicht alle darüber einig. Vf. stellt nun die Vergleichsversuche, die er während der letzten zwei Jahre gemacht hat, zusammen, um einen Beitrag zur obengestellten Frage zu liefern. Es ergeben sich daraus folgende Schlüsse: die aus der Saftpolarisation berechneten Rübenpolarisationen stimmten mit den durch die direkte Zuckerbestimmung in der Rübe erhaltenen nicht überein, und der Unterschied zwischen beiden Polarisationen schwankte zwischen + 0,97 und — 0,85% Zucker, was den Saftfaktoren von 89 und 101 entspricht. Der Vergleich der wss. mit der Alkoholdigestion ergab im Jahre 1888, wo die Rüben normal waren, nur kleine Unterschiede. Im Jahre 1889 aber bei unreifen Rüben war der Unterschied ein viel gröfserer. Was endlich den Vergleich zwischen der warmen und kalten wss. Digestion betrifft, so stimmen die Resultate ganz gut überein. (DZI. 1890. 250—51. 21/2.) SACHSSE.

**Scheller**, *Invertzuckerbestimmung.* Das SOLDAIN'sche Reagens von stets konstanter Zus. erhält man durch Lösen von je 15,8 g reinem $CuSO_4$ + 5 aq u. 7,2 g KHO zu 100 ccm W., Vermischen der beiden Legg. und Eintragen (samt dem Nd. von $Cu(OH)_2$) in 1700 ccm einer Lsg. von 54 g Kaliumdicarbonat in W.; es wird eine Stunde im Dampfbade erhitzt, nach dem Erkalten auf 2000 ccm aufgefüllt. Man kann auch 15,8 g Kupfersulfat direkt in die frische Auflösung von 54 g $KHCO_3$ eintragen, $^1/_4$ Stunde im Dampfbade erhitzen und auf 2 l auffüllen, wobei das ganze Kupfer gelöst bleibt. (DZJ. 1889. 1098; VNa. 4. 340.) PROSKAUER.

**Arthaud** und **Butte**, *Bestimmung der Harnsäure.* Die phosphorsauren Salze des Harns werden zuerst durch Überschufs von Na-Carbonat gefällt und abfiltriert. Zu 20 ccm der filtrierten Lsg. wird mittels Bürette so lange eine Kupferoxydullsg. (1,484 g Kupfersulfat, 20 g Natriumhyposulfit, 40 g Seignettesalz in 1 l. Fl) hinzugefügt, als noch ein weifser Nd. von harnsaurem Kupferoxydul entsteht. Es wird von Zeit zu Zeit filtriert, um zu sehen, ob das Filtrat durch die Cu-Lsg. noch gefällt wird. Als Endrk. kann man die blaue Färbung benutzen, welche durch Ammoniakzusatz und Schütteln an der Luft entsteht. Jeder ccm der titrierten Cu-Lsg. entspricht 1 mg Harnsäure. Eine Lsg. von 1 mg Harnsäure auf 50 g W. zeigt schon deutliche Opaleszenz beim Zusatz der Cu-Lsg. (Cr. Soc. de Biologie 1889. 625; CPh. 1889. 665. 1/3.) SACHSSE.

**Bayrac**, *Bestimmung der Harnsäure im Harn durch unterbromigsaures Natron.* Die Harnsäure entwickelt ihren N in der Wärme mit dem genannten Reagens voll-

ständig. Vf. schlägt daher vor, die Harnsäure von anderen Stoffen (Harnstoff, Kreatinin) durch A. zu trennen und sie dann bei 90—100° mit einer konz. Lg. von unterbromigsaurem Natron zu zers. (Cr. **110**. 352. [17/2.*].) SACHSSE.

**Edo Claasen**, *Verhalten des Codeïns gegen Morphinsalze. Quantitative Bestimmung von Codeïn und Morphin.* Freies Codeïn zerlegt Morphinsalze unter Abscheidung freien Morphins. Vf. benutzt diese quantitativ verlaufende Rk. zur Bestimmung des Codeïns wie folgt: 1. Man erwärmt die freies Codeïn enthaltende Fl. mit einem Überschusse von Morphinsulfat, schüttelt häufig und sammelt nach 48 Stunden das ausgeschiedene Morphin, aus dessen Menge das wasserfreie Codeïn durch Multiplikation mit 0,9868, das mit 1 Mol. W. krystallisierende Codeïn durch Multiplikation mit 1,0462 berechnet wird. In den Fällen, wo das Codeïn frei oder als Salz mit oder ohne Morphin oder Morphinsalz vorkommt, bestimmt man das Codeïn wie folgt: Man dampft die Fl. mit überschüssiger MgO zur Trockne, rührt den Rückstand mit h. W. an und schüttelt in einer Flasche mit alkoholfreiem Ä. aus, destilliert den Ä. ab, zieht mit h. W. aus, filtriert und verfährt weiter, wie oben mitgeteilt wurde. Die Wand des Glases, in welchem die Fällung geschieht, benetzt man mit Bzl. 2. Sind in der Lg. nur Codeïn, keine $NH_4$-Salze, KOH, $Ca(OH)_2$, MgO, $K_2CO_3$ und andere Codeïn zers. Verbb., so versetzt man die Lg. mit $NH_4Cl$, erwärmt, fängt das entwickelte $NH_3$ in HCl auf und bestimmt es titrimetrisch oder als $(NH_4Cl)_2PtCl_4$. 100 Tle. $NH_3$ entsprechen 1758,8 Tln. wasserfreien Codeïns. 3. In allen Fällen kann man, wie folgt, verfahren: Man säuert die betr. Fl. mit verd. $H_2SO_4$ eben an, dampft mit überschüssiger MgO zur Trockne (um etwa vorhandene $NH_4$-Salze zu zerlegen und die Alkaloide frei zu machen), zieht den Rückstand mit starkem A. aus, verjagt letzteren und erhitzt den mit W. und überschüssigem $NH_4Cl$ versetzten Rückstand wie unter 2. Die im Kolben gebliebene Fl. wird angesäuert, das Morphin mit möglichst wenig überschüssigem $NH_3$ gefällt; im Filtrate verdunstet man sämtliches $NH_3$ und sammelt noch den geringen Rest des Morphins. Da sämtliches Codeïn in der Fl. als Hydrochlorid zurückbleibt, so kann man dieses in freies Codeïn überführen und nach 1 weiter verfahren. (Pharm. Rundschau 1890. 40; PCH. **31**. 115—16.) HEFELMANN.

**S. Bein**, *Eine exakte Methode zur Bestimmung der Eisubstanz.* Die Methode beruht auf der Ermittelung des Phosphorsäuregehaltes im Ätherextrakt unter der Annahme (GOBLEY, A. **60**. 275), daſs Eigelb 1,2% Glycerinphosphorsäure und 2% Lecithin (disterrylglycerinphosphorsaures Neurin) enthält. 1,129 02 g Phosphorsäure (0,49329 P) entsprechen 100 g Eidotter. Das Veraschen des bei gelinder Temperatur „in geeigneter Weise" erhaltenen Ätherextraktes geschieht unter Zusatz von etwas Salpeter. (B. **23**. 423—24. 10/3. [10/2.] Berlin. ZIUREK's Labor.) WAGNER.

**Seaton** und **H. Droop Richmond**, *Rasche Bestimmung des Chinins in Arzneimitteln.* ALLEN's Bestimmung des Chinins mittels Ammoniak- und Ätherbehandlung hatten die Vff. selbst in der WYNTER-BLYTH'schen Modifikation für langwierig und schwer ausführbar und deshalb für ungeeignet zur raschen Bestimmung des Chinins in Arzneimitteln. Für letztere empfehlen die Vff. nachstehende titrimetrische Methode, die sich auf die Unempfindlichkeit von Methylorange gegenüber neutralem Chininsulfat und auf die Unempfindlichkeit von Phenolphtaleïn gegenüber der freien Chininbase gründet. Zu 25 ccm der chininhaltigen Arzneiflüssigkeit giebt man zwei Tropfen Methylorange (0,25 g im Liter W.) u. zwei Tropfen Phenolphtaleïn (0,5 g im Liter 50%igen A.) und titriert mit $^1/_{10}$ Normalbarytwasser, bis alle freie Säure neutralisiert ist, was sich durch den Umschlag der roten Farbe der Lg. in Braun kund giebt. Man notiert die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter und titriert darauf weiter, bis die Rosafärbung des Phenolphtaleïns erscheint. Die Differenz zwischen beiden Titrationen ergiebt, mit 0,0218 multipliziert, das Gewicht des 7 Mol. $H_2O$ enthaltenden Chininsulfats in 25 ccm an. Die Methode ist selbstverständlich bei

Ggw. von Salzen, deren Basen durch BaO gefällt werden, nicht anwendbar. — Resultate befriedigend. (Anl. **15**. 42—43. März. [Jan.*].) HEFELMANN.

**Sigmund Neumann**, *Methode zur Bestimmung des Chinins im Chinintannat.* Die ungarische Pharmakopöe verlangt im Chininum tannicum einen Chiningehalt von 30—32% und schreibt zur Bestimmung desselben die von ORRILLARD zur Unters. der Chinarinden angegebene Methode vor: Eindampfen mit frisch gelöschtem CaO bei gelinder Wärme, Extraktion mit h. A., Ansäuern mit $H_2SO_4$, Eindampfen des alkoh. Extraktes bis auf ein kleines Volum, Filtrieren nach 6 Stunden und Fällen des Filtrates mit KOH. Vf. erhielt in selbst dargestellten Proben von Chinin. tannic. von 25—30% Chinin nach obigem Verfahren nur 7—13% Chinin. Der Verlust bei der Bestimmung erklärt sich dadurch, daſs man das Chinin aus dem CaO nicht ausziehen kann, und daſs die beim Fällen benutzte KOH-Lösung und die entstandene Lsg. von $K_2SO_4$ das Chinin in geringem Maſse lösen. Vf. schlägt folgendes für praktische Zwecke völlig ausreichendes, für wissenschaftliche Zwecke zu wenig genaues Verfahren vor: 2,000 g Chinintannat werden in einen mit gut eingeriebenem Glasstöpsel versehenen 300 Kubikzentimetercylinder gebracht, der vorher mit 20—25 ccm KOH-Lösung (D. 1,240) beschickt worden ist. Man schüttelt das Ganze gut durch, wobei das Chinintannat nicht an der Cylinderwandung haften darf, da es dort durch KOH-Lösung sehr schwer weggewaschen wird. Nun verd. man das Ganze auf 60 bis 80 ccm, giebt genau 100 ccm Ä. hinzu, verschlieſst rasch den Cylinder und schüttelt gut durch. Weder im Ätherextrakt, noch in der KOH-Lösung dürfen feste Teile herumschwimmen. Nach völliger Trennung der beiden Flüssigkeitsschichten, hebt man mit der Pipette rasch 50 ccm Ä. ab, gieſst denselben in ein tariertes Becherglas, verdampft den Ä. bei 50—60° und wägt nach dem Trocknen bei 100° das zurückbleibende Chininanhydrid. (ZA. **28**. 663—668. Budapest. Städt. Lab.) HEFELM.

**Johann Telbisz**, *Über die Bestimmung des Weinsäuregehaltes in Rohprodukten der Weinsäurefabriken.* Vf. hat mit Bezug auf die neuerdings von TÓTH (**90**. I. 446) publizierte Arbeit über vergleichende Weinsäurebestimmungen in Rohmaterialien fünf weinsaure Kalke und zwei trockene Weinhefen nach den drei von TÓTH verglichenen Methoden: Original GOLDENBERG-GEROMONT (**88**. 646), GOLDENBERG-GEROMONT modifiziert und LORENZ analysiert und gefunden, daſs die Methode von LORENZ bedeutend höhere Resultate liefert als die GOLDENBERG-GEROMONT'schen Methoden. Vf. hält die modifizierte GOLDENBERG-GEROMONT'sche Methode für die genaueste, da er die Beschränkung der Waschflüssigkeit für unzulässig erachtet (wie dies GOLDENBERG-GEROMONT besonders hervorgehoben), und der nach dieser Methode ermittelte Weinsteingehalt nach WOLFMANN am besten mit der Fabrikausbeute übereinstimmt. Bei gut gemischten Mustern dürfen die von TÓTH erhaltenen Differenzen von 7, ja sogar von 10% nicht vorkommen. (ChZ. **14**. 347.) HEFELMANN.

**Anton Seyda**, *Bestimmung organischer und anorganischer Gifte in Leichenteilen.* Vf. setzt seine früher (**90**. I. 449) begonnenen Mitteilungen fort. Dieselben beziehen sich zunächst auf die Nachweisung von A., Carbolsäure, Blausäure und Phosphor in Leichenteilen. Weiter giebt Vf. Vorschriften für die Unters. auf Alkaloide und andere Stickstoffbasen, sowie auf metallische Gifte. (ChZ. **14**. 128—29. 21/1.; 181—84. 8/2.; 198—200. 12/2.) SACHSSE.

**J. Biel**, *Über Seifenuntersuchungen.* Die Technik, besonders die Seidenindustrie legt Wert darauf, daſs die Marseiller Seife, Sapo hispanicus albus, aus reinem Olivenöl hergestellt sei, da nur eine solche bei zarten Farbtönen den Glanz und das Feuer, welches mit Seifenbädern zu erzielen ist, giebt. Da die Marseiller Seife groſsen Verfälschungen unterworfen ist, so verlangt Vf., daſs die Unters. derselben auch auf die Natur der zur Seifenbereitung verwendeten Fettstoffe ausgedehnt werde. Bei fünf Seifenproben erhielt Vf. folgende analytische Daten für die abgeschiedenen Fettsäuren:

| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. |
|---|---|---|---|---|---|
| VON HÜBL'sche Jodzahl . . . . . | 84,8 | 88,9 | 75,0 | 9,85 | 44,0 |
| KÖTTSDORFER'sche Verseifungszahl . | 192,0 | 194,3 | 181,0 | 258,7 | 233,3. |

Die übligen Verfälschungsmittel: Erdnufsöl, Sesamöl, Baumwollsamenöl waren ausgeschlossen, dagegen stimmen die bei 4. erhaltenen Zahlen für die entsprechenden Zahlen des Palmkernöls: Jodzahl 5—12,07; Verseifungszahl 258 (vom Vf. aus der Analyse A. C. OUDEMANS JUN. berechnet). Die Proben 1 und 2 hält Vf. für reine Olivenölseifen, 3 für Olivenkernölseife, 4 für Palmkernölseife und 5 für ein Gemisch von 60% Palmkernölseife mit 40% Olivenölseife. (PRu. **29**. 83—86. Petersburg.)

HEFELMANN.

**Rowland Williams**, *Bestimmung der Fettsäuren im Türkischrotöl.* Bei der von GUTHRIE vorgeschlagenen Methode (**90**. I. 447), das Öl erst mit Soda zu verseifen und dann mit $H_2SO_4$ die Fettsäuren in Freiheit zu setzen, wird nach des Vf.s Ansicht keine freie Fettsäure gewonnen, sondern es wird die im Öl enthaltene Sulforicinusölsäure wieder erhalten. Wenn aber GUTHRIE's Annahme richtig wäre, so wäre das ein Nachteil der Methode, weil bei einem garantierten Gehalt von z. B. 50% freier Säure damit freie Sulfosäure gemeint ist, und die nach GUTHRIE's Methode ausgeführte Analyse, wenn freie Fettsäuren ohne Schwefel zur Auswäge kämen, natürlich geringere Zahlen gäbe. Da aber in Wirklichkeit die freien Säuren auch nach GUTHRIE's Methode Sulfosäuren enthalten, so ist es nicht möglich, alle Schwefelsäure durch Auswaschen zu entfernen und bei 100°, ohne dafs Schwärzung eintritt, zu trocknen. Auch ist die Ricinusölsäure und noch mehr die Sulforicinusölsäure entgegen GUTHRIE's Annahme etwas l. in W., so dafs beim Auswaschen Verluste entstehen. — Analysen, nach GUTHRIE's Methode ausgeführt, lieferten einmal um 8,5% und einmal um 6,5% niedrigere Ergebnisse als nach des Vf.s Methode. (ChN. **61**. 76. Manchester.)

BODLÄNDER.

**H. Schreib**, *Zur Untersuchung und Beurteilung von Abwasser.* Vf. macht auf die Schwierigkeit der Entnahme wirklich entsprechender Proben ungereinigten und gereinigten Abwassers aufmerksam, wenn, wie es häufig der Fall ist, in einem Werke mehrere Abwässer verschiedener Zus. aus den verschiedenen Betrieben sich erst dicht vor der Kläranlage vereinigen und die verschiedenen Chemikalien einzelnen Wässern getrennt vor der Vereinigung zugesetzt werden, so dafs z. B. das eine Abwasser einen Zusatz von CaO, das andere schwefelsaure Thonerde u. dgl. erhält. Da die Reinigung im Kleinen sich genau so vollzieht wie im Grofsen — abgesehen davon, dafs sich der Nd. in grofsen Gefäfsen schneller absetzt, als in kleinen —, so reinigt Vf. eine gute Durchschnittsprobe des Schmutzwassers im Kleinen mit denselben Zusätzen, die in der Praxis genommen werden, und untersucht dann *sofort und gleichzeitig* die verschiedenen Proben. Auf diese Weise wirkt die rasche Zers. des Abwassers durch Gärung der organischen Substanzen nicht einseitig ungünstig auf das Untersuchungsresultat. Um dem Fehler zu entgehen, der entsteht, wenn die zum Reinigungsversuch dienende Probe schon vor Anstellung desselben durch Zers. gelitten hätte, soll der Vers. womöglich, desgleichen auch die Bestimmung der haupsächlichsten Teile, namentlich der organischen Substanz, entweder an Ort und Stelle geschehen oder sofort nach Eintreffen der schnell unter Eiskühlung transportierten Proben. Man erfährt mittels des vom Vf. angegebenen Verfahrens die Reinigungswirkung sowohl hinsichtlich der Gesamtsubstanz als auch der gel. und der suspendierten Stoffe, während man durch Unters. des Nd. nach FISCHER, — was in den meisten Fällen ausreichend sein dürfte —, nur die Gesamtwirkung erfährt. Da wo Lüftung oder Gärung mit dem Reinigungsverfahren verbunden ist, kann man obige Methode nicht ohne weiteres anwenden; denn es mufs hierbei berücksichtigt werden, dafs eine Menge W. verdunstet, und eine mehr oder weniger grofse Menge des Kieselwassers im Boden versinkt. Ziffernmäfsig läfst sich der Verdunstungs- und Versickerungs-

verlust nicht feststellen; beide sind jedoch bei Beurteilung des Reinigungsverfahrens wohl zu berücksichtigen. War das W. bei der Probeentnahme klar, so muſs auch im Gutachten die mechanische Wirkung als genügend bezeichnet werden, wenn selbst durch Anziehung von $CO_2$ durch chemisch gereinigtes Abwasser nachträglich eine Abscheidung von $CaCO_3$ erfolgt. (ZAng. 1890. 101—3.) HEFELMANN.

**John Muter** und **L. de Koningk**, *Zur Analyse von Schmalz, Baumwollsamenöl, Talg etc.* Im vergangenen Jahre (**89**. II. 384) hatten die Vff. eine volumetrische Bestimmung der Ölsäuren in Fetten und Ölen angegeben, welche gleichzeitig gestattete, die HÜBL'sche Jodzahl der in Freiheit gesetzten flüssigen Fettsäuren exakt zu bestimmen. Die Vff. ermittelten die Jodzahl der Fettsäuren des Talges zu 90, des Schmalzes zu 93 und des Baumwollsamenöls zu 135. Die bei Talg ermittelte Jodzahl weicht von der für Ölsäure berechneten nur um 1—2% ab, und Talg ist deshalb das geeignetste Material zur Darstellung reiner Ölsäure. ALEX. VON ASBOTH hat für die flüssigen Säuren des Schmalzes und des Baumwollsamenöles 94, bezw. 136 gefunden, also fast dieselben Zahlen. Ein Schmalz, dessen flüssige Fettsäuren eine höhere Jodzahl als 94 besitzen, ist nach v. ASBOTH wie auch nach den Vff. als verdächtig anzusehen. Die Sicherheit dieses Schlusses wird nur beeinträchtigt, wenn zur Verfälschung Kokosnuſsbutter gewählt wurde, da deren Ölsäuregehalt sehr gering ist. Kokosnuſsbutter liefert ziemlich viel Säuren (hauptsächlich Capronsäure), welche auch Bleisalze bilden, die plötzlich unl. in W. und l. in Ä. werden. Diese müssen vor dem von den Vff. angegebenen Verfahren durch Verjagen in einem schnellen $CO_2$-Strome bei 110—115° aus den durchsichtigen Ölsäuren entfernt werden, welche letztere alsdann gewogen u. dem HÜBL'schen Verfahren unterworfen werden können. Überdies ist Kokosnuſsbuter qualitativ leicht nachzuweisen. (Anl. 15. 48 bis 50. März. [Febr.*].) HEFELMANN.

## Patente.

**Th. Vorster**, Schalke. *Entfernung der Schwefelsäure aus der gasförmigen Salzsäure der Sulfatöfen.* Zur Gewinnung von schwefelsäurefreier Salzsäure werden die aus dem Sulfatofen kommenden Gase vor dem Eintritt in die Kondensation durch einen Turm geführt, in welchem sie in geeigneter Weise mit einem feinen, möglichst langsam niedergehenden Regen von Chlorbariumlösung überrieselt werden. Praktisch ist die Anordnung einer groſsen Anzahl konischer, mit der Spitze nach oben gerichteter Thonkörper übereinander, an denen die Chlorbariumlauge langsam herabflieſst; die Chlorbariumlösung entfernt aus dem Gasgemenge die Schwefelsäure, welche als schwefelsaurer Baryt unten abläuft. Im Turme ist die Temperatur so hoch zu halten, daſs eine Kondensation von Salzsäure nicht stattfinden kann. (Pbl. **11**. 164. DRP. 50510. 2/6. 89.)

**Badische Anilin- und Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh. *Darstellung Beizen färbender Oxyketonfarbstoffe.* Nach der im Hauptpatent angegebenen Methode sind noch folgende Oxyketonfarbstoffe erhalten worden: Trioxyphenyltolylketon aus Pyrogallol und $\alpha$-Toluylsäure und Tetraoxyphenylnaphtylketon aus $\alpha$-Naphtol und Gallussäure. (Pbl. **11**. 147. DRP. 50450. 28/5. 89. — I. Zus.-Pat. zu 49149. 24/4. 89; **90**. I. 502.)

**Badische Anilin- und Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh. *Darstellung Beizen färbender Oxyketonfarbstoffe.* Statt der im Verfahren des Hauptpatentes angewendeten freien Carbonsäuren, werden hier deren Chlorid- oder Anhydride zu gleichen Molekülen mit Pyrogallol unter Anwendung von Kondensationsmitteln durch Erhitzen zu Oxyketonfarbstoffen kondensiert. (Pbl. **11**. 147. DRP. 50451. 28/5. 89. — II. Zus. Pat. zu 49149. 24/4. 89. s. vorstehend.)

Schluſs der Redaktion: den 25. März 1890.

# Chemisches Central-Blatt.

1890 Band I. No. 16. 16. April.

## Apparate.

**E. A. Wülfing**, *Über eine Vorrichtung zum raschen Wechsel der Beleuchtung am Mikroskop.* Der Übergang aus der Beleuchtung mit parallelem in eine solche mit stark konvergentem Licht ist durch das nachträgliche Aufschrauben der Kondensatorlinse mit verschiedenen Umständlichkeiten verknüpft. Die vom Vf. erdachte sinnreiche Vorrichtung, hilft diesem Übelstande dadurch ab, daſs unter dem Mikroskoptische in einem verschiebbaren Schlitten zwei Nikols sich befinden, von denen das eine ein für allemal die zwei Kondensorlinsen für Konvergentes Licht trägt, andere für paralleles Licht eingerichtet ist. Durch geeignete Hebelvorrichtung ist durch zwei Bewegungen das eine oder andere Nikol beliebig ein- oder auszuschalten. Der Apparat wird vom Mechaniker ZIMMERMANN in Heidelberg geliefert. (MJa. 1889. II. 199—202. Briefl. Mitteil. [2/9. 89.] Heidelberg.) SAUER.

**H. N. Warren**, *Kurze Übersicht über praktische Handgriffe.* (Forts. v. S. 625). Man pulverisiert Mineralien bequem, indem man sie auf einer eisernen Platte mit einem breiten Hammer durch drehende Bewegung desselben mahlt. — Zur Herstellung von Stäben aus einem auf Zugfestigkeit etc. zu untersuchenden Metall macht man eine runde Form aus Schreibpapier, die man mit trockenem Sand umgiebt und so fixiert. Bei Metallen von höherem F. als dem des Zinks wendet man statt Papier Asbest an. — $HNO_3$ enthält auſser Chlor und $H_2SO_4$ zuweilen Selensäure, die bei Trennung von Gold und Silber das Gold lösen würde. (ChN. **61**. 100.) BODLÄNDER.

**Robert Demuth** und **Victor Meyer**, *Verfahren zur Bestimmung der Dampfdichte von Körpern unterhalb ihrer Siedetemperatur.* Die von den Vff. mitgeteilte Modifikation des Gasverdrängungsverfahrens besteht einfach darin, das die Birne des V. MEYER'schen Apparates anstatt mit Stickstoff, wie gewöhnlich, mit Wasserstoff als Sperrflüssigkeit angefüllt wird. Das groſse Diffusionsvermögen des letzteren Gases bewirkt, daſs die verdampfende Substanz viel schneller und gleichmäſsiger in der Birne sich verteilt, und daher unter geringeren Partialdruck gelangt, und wird so ermöglicht, Substanzen bei 30—40° unter ihren K. der Messung zu unterziehen. Damit aber, was durchaus vermieden werden muſs, die verdampfende Substanz nicht bis zum oberen Teile der Birne gelangt, wird der Stiel des Apparates möglichst eng gewählt. Die Hineinbeförderung der zu untersuchenden Körper geschieht, wenn sie fest und schmelzbar sind, passend in Gestalt von ca. 2 mm dicker Stäbchen (durch Einsaugen der geschmolzenen Substanz in Glasröhrchen hergestellt); sind dieselben flüssig, so wird die Substanz in Eimerchen aus WOOD'schem Metall, die auf den Boden des Apparates angelangt, sofort schmelzen oder, wenn dies nicht angängig, in Glaseimerchen eingeführt, die beim Niederfallen den Inhalt ausgieſsen. Unter diesen Umständen erfolgt, worauf alles ankommt, eine möglichst schnelle Verdampfung. Als dieser hinderlich, verbietet sich die Anwendung von Asbest zum Schutze des Bodens; wo ein solcher notwendig erscheint, kann man Platinspiralen anwenden. Die mit Xylol, Nitrobenzol etc. 30—40° unter dem K. angestellten Messungen beweisen, daſs die Methode auch in dieser Form für praktische Zwecke hinreichend genaue Resultate liefert; die DD. des Äthyläthers lieſs sich sogar bei Zimmertemperatur ohne weiteres gut bestimmen. (B. **23**. 311—16. 24/2. Lab. Heidelberg.) NERNST.

**G. Lunge**, *Das Gasvolumeter, ein Apparat zur völligen Ersparung aller Reduk-*

*tionsrechnungen bei Ablesungen von Gasvolumen.* Das, wie Vf. glaubt, ganz neue Prinzip des von ihm Gasvolumeter benannten Apparates ist folgendes. Mittels eines Dreischenkelrohres und genügend langer und dicker Kautschukschläuche sind drei Röhren miteinander verbunden, welche in Federklammern eines Stativs senkrecht auf und nieder zu schieben sind. Das eine Rohr ist das Gasmeßrohr; dieses kann ein Nitrometer beliebiger Form, eine BUNTE'sche Bürette oder ein sonstiger Gasmeßapparat sein. Das zweite nennt Vf. das Reduktionsrohr, das als „Reduktionsinstrument", früher von CL. WINKLER und vom Vf. fast gleichzeitig beschrieben, bekannt ist. Dasselbe ist ein oben erweitertes Rohr, welches bis zu dem ersten Teilstrich unterhalb der Erweiterung 100 ccm faßt, und darunter im cylindrischen Teile noch 30—40 ccm in $^1/_{10}$ geteilt enthält. Dieses Instrument wird ein für allemal eingestellt, indem man an dem Beobachtungstage Thermometer u. Barometer beobachtet, daraus das Volum ableitet, welches 100 ccm trockene Luft unter den obwaltenden Bedingungen einnehmen würden, das Quecksilber auf diesen Teilstrich einstellt und den oberen Hahn schließt. Schließt der Hahn luftdicht, so hat man ein für allemal die Reduktion auf 0° und 760 mm besorgt. Will man sich auf den Hahn nicht verlassen, so kann man auch statt dessen das Rohr oben mit einer Kapillare versehen und diese nach erfolgter Einstellung abschmelzen. Sollen in dem Gasmeßrohr feuchte Gase gemessen werden, so bringt man in das Volumrohr ein kleines Tröpfchen W.; für trockene Gase, z. B. das im eigentlichen Nitrometer über $H_2SO_4$ entwickelte NO, muß man umgekehrt ein Tröpfchen konz. $H_2SO_4$ in das Volumrohr bringen. (Nur im ersteren Falle wird die Tension des Wasserdampfes von dem Barometerstand abgezogen. Das dritte Rohr ist nicht eingeteilt u. dient als Niveau- oder besser Druckrohr.) (Fig. 73 u. 74.)

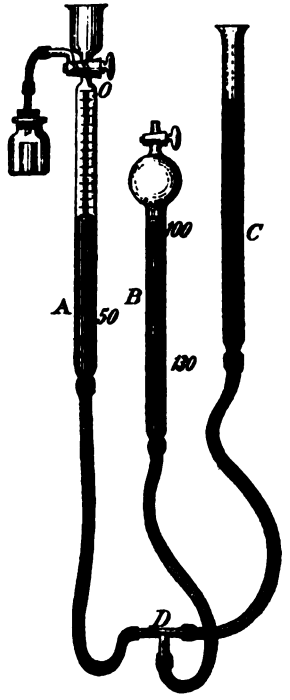



Fig. 73.

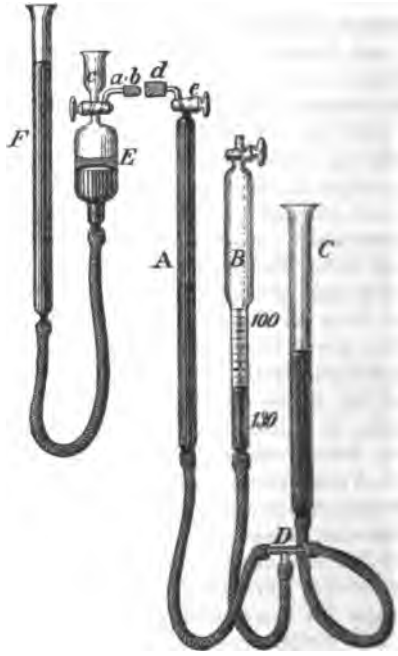



Fig. 74.

*A* ist hier ein gewöhnliches Nitrometer, statt dessen, wie erwähnt, jede andere Gasbürette dienen kann. Im Rohre selbst oder im Anhängefläschchen können Gase entwickelt werden, oder das Rohr *A* dient nur als eigentliche Gasbürette, indem man dasselbe mit DOYÈRE-HEMPEL'schen Absorptionspipetten u. dgl. verbindet oder Gase aus anderen Apparaten in dasselbe überführt u. dgl. *B* ist das Reduktionsrohr, dessen Gefäfs statt kugelförmig auch cylindrisch sein kann, und das statt eines Hahnes, wie oben erwähnt, auch mit einer Kapillare zum Zuschmelzen versehen sein kann. Jedes der vom Vf. und von WINKLER beschriebenen Reduktionsinstrumente wie auch jedes Nitrometer, am besten ein Kugelnitrometer für 140 ccm kann als Reduktionsrohr dienen. *C* ist das Druckrohr. Der die drei Rohre verbindende Gummischlauch von 13,5 mm äufserer und 4,5 mm lichter Weite hält den Hg-Druck gut aus und läfst sich leicht über Röhren (deren Mündungen ein wenig verdickt sind) von 10 mm und mehr Durchmesser ziehen. Alle drei Röhren werden in starken Federklammern gehalten, so dafs sie sich mit Reibung auf und ab schieben lassen, aber nicht von selbst herabsinken. Man kann *A* und *B* (dessen oberes Gefäfs dann cylindrisch sein mufs) mit Wassermänteln versehen, was für technische Analysen durchaus nicht nötig ist, da beide, dicht nebeneinander stehende Röhren nur bei groben Verstöfsen ungleiche Temperatur haben werden. In *B* ist ein für allemal eine solche Luftmenge eingeschlossen, dafs dieselbe bei 0° u. 760 mm im trockenen Zustande = 100 ccm sein würde. Wenn also durch Hebung des Druckrohres *C* das Quecksilber in *B* auf den Teilstrich 100 eingestellt ist, so wird genau der Druck ausgeübt, welcher bei dem herrschenden Thermometer- und Barometerstande nötig ist, um die Luft in *B* oder irgend ein anderes Gas auf den Normalzustand zu komprimieren.

Hat man in *A* eine beliebige gasanalytische Operation ausgeübt, so geschieht die Ablesung des Gasvolums nicht nach Gleichstellung der Niveaus von *A* und *C*. Nur dann, wenn man mit Anhängefläschchen gearbeitet hat, mufs man die Niveaus in *A* und *C* zunächst gleich stellen, um das Gas in *A* auf den herrschenden Atmosphärendruck zu bringen, worauf man den Hahn von *A* schliefst, ohne das Gasvolum erst abzulesen. Die wirkliche Ablesung in *A* geschieht erst, nachdem man die drei Röhren so gestellt hat, dafs die Niveaus des Quecksilbers in *A* und *B* auf gleicher Höhe stehen, und das von *B* zugleich am Punkte 100 steht. *Alsdann stehen die Gase in beiden Röhren A und B unter solchem Druck, dafs die Ablesung des Volums anzeigt, wieviel Raum sie im trockenen Zustande bei 0° und 760 mm einnehmen würden.* — Um diese Einstellung zu bewirken, wird das Rohr *A* in seiner Klammer festgestellt, *B* und *C* aber gehoben, und zwar *C* um so viel mehr, dafs in *B* das Quecksilber bis auf den Punkt 100 steigt. Nun schiebt man *B* und *C* gleichzeitig in ihren Federklammern herunter, dafs ihr gegenseitiger Abstand erhalten bleibt, bis das Quecksilberniveau in *B* — also der Strich 100 — im Niveau des Quecksilbers von *A* steht. Meist wird dies nicht gleichmäfsig geschehen, aber durch eine neue kleine Verschiebung von *B* sofort vollständig erreicht werden. — In Fällen, wo in das Gasmefsrohr aufser dem Quecksilber noch eine andere Fl. hinein kommt, mufs auch deren Druck berücksichtigt werden. Vf. hat dies bei der in den „Berichten" beschriebenen Vorrichtung für N-Bestimmungen nach DUMAS in der Art gethan, dafs er an dem Reduktionsrohr unterhalb des Teilstriches 100 eine besondere Marke anbringt, welche $^1/_{10}$ der Höhe der im Gasmefsrohr befindlichen Kalilauge entspricht, deren D. 1,36, also $^1/_{10}$ von derjenigen des Hg genommen wird. Stellt man nun vor der Ablesung so ein, dafs das Hg im Reduktionsrohr auf 100, im Gasmefsrohr aber auf einer Höhe mit der darunter befindlichen Marke steht, so hat man die Höhe der Laugenschicht kompensiert.

Bei nitrometrischen Operationen verwendet Vf. zur Rk. der $NO_2$- und $NO_3$-Verbindungen mit $H_2SO_4$ und Hg ein besonderes weiteres Gefäfs, in welchem

das Schütteln leicht von statten geht, und führt die Gase zur Messung in das Gasvolumeter über, wie in Fig. 74 abgebildet ist. *A*, *B* und *C* haben dieselbe Bedeutung wie in Fig. 73. *E* ist das für Nitrose etwa 100, für $KNO_3$, Dynamit etc. etwa 200 fassende Reaktionsgefäfs, dessen Hahn und Becher genau wie beim Nitrometer gestaltet sind. *F* ist das dazu gehörige Niveaurohr. *E* ruht am besten in einem Ringe, *F* gleitet in einer Federklammer. — Vor Beginn der Operation hebt man *F* so weit, dafs das Hg an das Ende des Ansatzröhrchens *a* tritt, und verschliefst dies durch eine angeschliffene oder Kautschukkappe *b*, um beim späteren Schütteln das Hg darin zurückzuhalten. Dann führt man die Nitrose oder andere Substanz durch den Becher *c* ein, beendigt die Rk. durch Schütteln und läfst bis zur Ausgleichung der Temperatur stehen. Dann bringt man *E* und *A* in gleiche Höhe; in *A* hat man inzwischen ebenfalls das Hg so hoch gedrängt, dafs es bis zum Ende des Ansatzröhrchens *d* gekommen ist. Über *d* stülpt man ein Stückchen dicken, weichen Kautschukschlauch und führt, nach Abnahme des Käppchens *b*, das Röhrchen *a* soweit ein, dafs es mit *d* zusammenstöfst. Nun hebt man *F* und senkt *C* (wie in der Figur), und öffnet erst den einen, dann den zweiten Hahn, den letzteren aber vorsichtig. Zuerst tritt das Gas aus *E* nach *A* über, dann folgt die Säure. In dem Augenblick, wo die Säure das Verbindungsröhrchen *e* erfüllt hat, schliefst man den Hahn und stellt nun, wie oben beschrieben, die Niveaus in *A* und *B* gleich hoch, und *B* zugleich auf Teilstrich 100 ein. Im Gasvolumeter hat man somit nur auf den Hg-Druck zu achten, und die unvermeidliche Verunreinigung ist nur auf *E* beschränkt. Die Lichtweiten der Ansatzröhrchen *a* und *d* an den Enden sollen eher verengert als erweitert sein, damit nicht Luftbläschen zurückbleiben beim Verbinden der Röhren. Der Hahn von *A* kann ein solcher mit einfacher Bohrung sein; *A* kann 50 ccm als gerades Rohr, oder 100 ccm ebenso, oder 100—140 ccm als Kugelrohr enthalten.

Tabelle zur Berechnung der im Gasvolumeter enthaltenen Gasmengen auf wirksame Substanz.

| Analysierte Substanz | Wirksamer Bestandteil | Analysenmethode | Entw. Gas | 1 ccm Gas = mg wirks. Best. |
|---|---|---|---|---|
| Organische Substanzen | N | nach DUMAS | N | 1,254 |
| Ammoniaksalze | N | durch Bromnatron (Azotometer) | N | 1,285[1] |
| Desgl. | $NH_3$ | „ | N | 1,561[1] |
| Harn | Harnstoff | „ | N | 2,952[1] |
| Knochenk., Mergel etc. | $CO_2$ | Zers. mit HCl | $CO_2$ | 1,966 |
| Desgl. | $CaCO_3$ | „ | $CO_2$ | 4,468 |
| Braunstein | $MnO_2$ | durch $H_2O_2$ | O | 3,882 |
| Chlorkalk | Cl | „ | O | 1,5835 |
| Kaliumpermanganat | O | „ | O | 0,715 |
| Chilisalpeter | $NaNO_3$ | im Nitrometer | NO | 3,805 |
| Nitrose | $N_2O_3$ | „ | NO | 1,701 |
| Desgl. | $HNO_3$ | „ | NO | 2,820 |
| Desgl. | $HNO_3$ 36°B. | „ | NO | 5,330 |
| Desgl. | $NaNO_3$ | „ | NO | 3,805 |
| Nitroglyc., Dynam. etc. | Trinitroglycerin | „ | NO | 3,387 |
| Desgl. | N | „ | NO | 0,6267 |
| Nitrocellulose, Pyroxylin | N | „ | NO | 0,6267 |

[1] Die Korrektion für die sogen. Absorption des N ist hier schon angebracht.

Alle Tabellen, sowohl die vom Vf. und anderen berechneten allgemeinen, als auch die für N, $NH_3$, $CO_2$, O, $MnO_2$, Cl etc. berechneten Spezialtabellen werden mit dem Gasvolumeter vollständig überflüssig. Die Arbeit des Umrechnens wird

durch eine binnen weniger Sekunden zu bewirkende Einstellung ersetzt. Benutzt man ein Instrument nur zu einem bestimmten Zweck, so kann man auf der Gasbürette oder dem Nitrometer statt der Einteilung in Kubikzentimeter, oder neben derselben, gleich Gewichtsmengen in Milligrammen, oder aber die bei Anwendung einer bestimmten Substanzmenge erhaltene %-Menge anbringen lassen. (Am besten vereinigt man beides.)

Wenn man zur Analyse der in Spalte 5 angezeigten Menge von Substanz verwendet, so giebt je 1 ccm des entwickelten Gases die Gewichtsprozente der wirksamen Substanz direkt an.

Vf. hat kein Patent für das Gasvolumeter nachgesucht. C. Desaga in Heidelberg stellt den Apparat in verschiedenen Formen dar. Vf. will noch ein Verfahren beschreiben, nach welchem für den Handel gleich gebrauchsfertige Reduktionsrohre, d. h. mit dem richtigen Luftvolum gefüllte, hergestellt werden können, so dafs dem Käufer die erste Einstellung des Reduktionsrohres nach Thermometer und Barometer erspart bleibt. (ZAng. **90**. 139-44; B. **23**. 440.) Hefelm.

**Friedrich C. G. Müller**, *Bestimmung von Dampfdichten nach der manometrischen Methode* (siehe nebenstehende Figur). Das Rohr *MM* ist von einem Heizmantel *RR* umgeben, in welches durch *U* Wasser- oder Anilindampf geleitet werden kann; *y* u. *x* ermöglichen den Austritt des Dampfes, bez. der kondensierten Fl. In dem Kölbchen *O*, welches mit *MM* mittels des engeren Rohres *N* kommuniziert, befindet sich die Fl., deren DD. bestimmt werden soll. An *Q* ist ein Äthermanometer angesetzt, welches aus zwei drehbaren, durch einen Gummischlauch verbundenen Glasröhren besteht und durch passende Änderung des von ihnen gebildeten Winkels auf jede beliebige Empfindlichkeit gebracht werden kann. Je schwerer der in *MM* befindliche Dampf ist, um so gröfser ist der Druck in *Q*, welcher am Manometer abgelesen u. der gesuchten DD. proportional ist. Um das Manometer zu aichen u. allen Temperatur- etc. Korrektionen zu entgehen, wird einfach *MM* unter den gleichen Versuchsbedingungen mit einem Gase von bekannter DD., wofür Vf. $CO_2$ wählt, erfüllt. (ZPU. **3**. 125—27. Februar. Brandenburg a. H.) N.

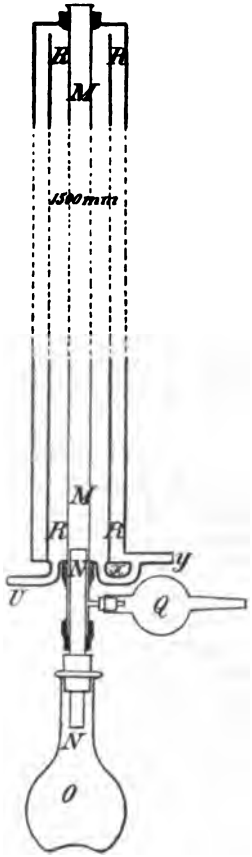


Fig. 75.

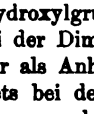
## Organische Chemie.

**Meslans**, *Fluoroform*. In Fortsetzung seiner Arbeiten über die Propyl- u. Isopropylfluoride (**89**. I. 371) liefs Vf. Silberfluorid auf Jodoform einwirken. Man erhält unter diesen Bedingungen verschiedene flüssige u. gasförmige Zwischenprod. u. zuletzt das gasförmige *Fluoroform*. Mit wss. oder alkoh. Kali behandelt, liefert dasselbe ein ameisensaures Salz und ein Fluorid. Auf Rotglut in einer Glasröhre erhitzt, giebt es Fluorsilicium u. Kohlenstoff. Das Gas ist l. in Chlf. u. A., wl. in W. Wendet man bei der Darst. statt des Jodoforms das Bromoform oder Chloroform an, so erhält man dasselbe Prod. (BPar. [3.] **3**. 243. 5/3. [14/2.*].) Sachsse.

**A. Chabrié**, *Über Fluoroform.* Vf. hat genau in derselben Weise wie Meslans (s. o.) dieses Gas dargestellt u. seine DD. bestimmt. Dieselbe wurde zu 2,414 gefunden, während die Theorie für das Fluoroform 2,43 verlangt. (BPar. [3.] **3**. 244. 5/3. [14/2.*].) Sachsse.

**T. R. Marshall** und **W. H. Perkin, jun.**, *Methyläthylpentamethylen.* (JCh. **57**. 241—53. — C. **90**. I. 99.) Arendt.

**C. A. Bischoff**, *Beiträge zur Theorie der Anhydridbildung bei substituierten Bernsteinsäuren.* Der Ersatz von Wasserstoffatomen durch Alkyle bedingt sowohl in der Fumarsäure- und Bernsteinsäurereihe als auch bei den Lävulinsäuren erleichterte Anhydridbildung. Es scheint, als ob beim Eintritt von Alkyl für Wasserstoff eine Annäherung der in Betracht kommenden Kohlenstoffatome erfolgt, so daſs für zwei Hydroxylgruppen innerhalb der Moleküle unter Umständen nicht mehr Platz ist. So bei der Dimethyl- u. Diäthylmaleïnsäure, der Pyrocinchonsäure u. Xeronsäure, welche nur als Anhydrid existieren. Weiter ist bemerkenswert, daſs Äthyllävulinsäure sich stets bei der Destillation anhydrisiert, während sich Lävulinsäure u. Methyllävulinsäure nur bei sehr langsamer Destillation in Laktone verwandeln. Die Lävulinsäuren sind um die Analogie mit Maleïnsäure hervortreten zu lassen als Pseudoform, wie nebenstehend, zu schreiben:

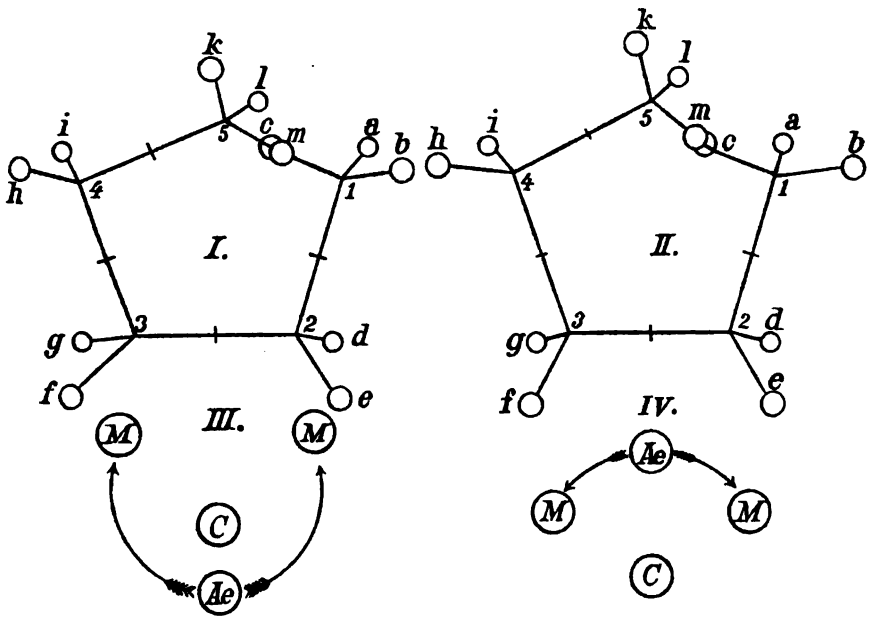


Über die Bernsteinsäuren siehe unten, hier ist nur noch zu bemerken, daſs Vf. glaubt, daſs bei der Annäherung die Wasserabspaltung durch das Aneinanderstoſsen von Hydroxyl u. Wasserstoff bei der intramolekularen Bewegung zustandekommt. Äuſsere Wärmezufuhr erleichtert die Wasserabspaltung, weil dann die Stöſse zahlreicher werden. (B. **23**. 620—23. [27/2.] Riga. Polyt.) Wagner.

**C. A. Bischoff**, *Über die Aufhebung der freien Drehbarkeit von einfach verbundenen Kohlenstoffatomen.* Verfolgt man den im vorigen Referate ausgesprochenen Gedanken, daſs im Moleküle die Atome zuweilen aneinander stoſsen, so gelangt man zum Schlusse, daſs wenn Alkyle zusammenprallen, ihre Schwingungen eingeschränkt werden, es erfolgen rückläufige Bewegungen, u. es kann so weit kommen, daſs die freie Drehbarkeit gewisser Systeme um ihre Axe aufgehoben wird. Und zwar kommen dann Konfigurationen zustande, welche durch Drehung um gemeinschaftliche Axen nicht mehr ineinander überführbar sind. Es können also bis jetzt nicht vorhergesehene Isomerien erwartet werden, wenn nämlich die Kraft der Stöſse nicht ausreicht, um den Widerstand zu überwinden, welcher der Drehung der einen Form in die andere sich durch den Anprall der Atomkomplexe aneinander entgegensetzt. Zufuhr von Wärme kann die Kraft der Stöſse vermehren, also Umlagerung bewirken. Nach Beketoff's Vorschlag nennt Vf. diese Isomerie *Dynamoisomerie.*

Für die thatsächliche Existenz derartiger Isomerie glaubt Vf. ein Beispiel in einer zweiten Äthyldimethylbernsteinsäure gefunden zu haben. Zunächst wird erörtert, daſs bei dieser Verb. Dynamoisomerie möglich ist. In Fig. I u. II sind zwei Konfigurationen des Äthyldimethyläthans dargestellt, und zwar bedeutet 2 u. 3 die Äthankohlenstoffatome, 4, 5 die des Äthyls, 1 das des Methyls, *a*—*m* die H-Atome. Vorausgesetzt ist, daſs die fünf als Schwingungszentren gedachten Kohlenstoffatome so in einer Ebene liegen, daſs die Schwingungsaxen 1—2, 2—3, 3—4, 4—5 zu einander wie die Seiten eines Pentagons geneigt sind. Die beiden Figuren stellen zwei Schwingungsphasen vor: „in Fig. I *c* hinter *m*, in II *m* hinter *c*. Ersetzen wir *e* oder *d*, *f* oder *g* durch Carboxyle, so haben wir die geometrisch-isomeren Äthylmethylbernsteinsäuren. Substituieren wir für *g* oder *f* und für *e* ein Carboxyl, aber für *d* ein Methyl, so erhalten wir, unabhängig vom Einflusse des asymmetrischen Kohlenstoffatomes, die beiden Symbole für die dynamisch-isomeren Äthyldimethylbernsteinsäuren. Letztere, von der Seite in Fig. III oder IV dargestellt, lassen erkennen, daſs im Falle III Äthyl (*Ae.*), zwischen den beiden Methylgruppen (*M*, *M*) schwingend, entfernt

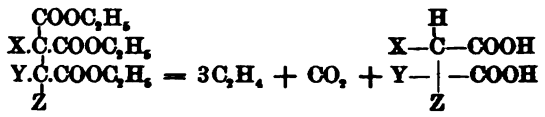
vom Carboxyl (*e*) ist; im Falle IV Athyl, dem Carboxyl nahe, eine längere Schwingungsbahn zwischen den beiden Molekülen besitzt. Der Deutlichkeit wegen sind die übrigen für diesen Fall nicht wichtigen Gruppen in der Zeichnung weggelassen. Welche der beiden im folgenden erwähnten Äthyldimethylbernsteinsäuren dem Symbol III, und welche Nr. IV entspricht, kann zur Zeit mit Sicherheit nicht angegeben werden".




Erhalten wurden die beiden als dynamoisomer betrachteten Säuren durch Verseifung des aus Äthylmalonsäure u. *α*-Brombuttersäure gewonnenen Äthylisobutenyltricarbonsäureesters (vgl. S. 753, B. u. M.). Die (**90**. I. 255) gemachte Annahme, daſs es sich bei der einen Säure um eine Glutarsäure handle, wird hinfällig, besonders weil die Säuren leicht ineinander überführbar sind, was nicht denkbar ist, wenn die eine Säure eine Äthyldimethylbernsteinsäure, die andere eine Äthylmethylglutarsäure ist. Die Synthese der Äthylmethylglutarsäure aus Carboxyglutakonsäureester ist im Werke. (B. **23**. 623—30. 24/3. [27/2.].) WAGNER.

**C. A. Bischoff**, *Übersicht der Methoden zur Gewinnung von mono-, di- und trisubstituierten Bernsteinsäuren aus Malonsäureester*. Vf. hat früher gezeigt, daſs aus Natriummalonsäureester und Chloressigester sich Bernsteinsäure erhalten läſst, ferner daſs analog substituierte Bernsteinsäuren aus alkylierten Malonsäuren und *α*-halogensubstituierten Fettsäureestern erhalten werden, u. zwar die s-Dimethyl- u. Diäthylbernsteinsäure in zwei Modifikationen (vgl. BISCHOFF u. VOIT, sowie BISCHOFF u. HJELT (**87**. 1542; **88**. 1169; **89**. I. 418). Zu untersuchen blieb, ob auch bei anderen substituierten Bernsteinsäuren isomere entstehen, eventuell in welchem Verhältnis, u. ferner ob diese isomeren ineinander umlagerbar sind.

Es wurden allgemein (siehe über das einzelne die folgenden Reff.) die zunächst entstehenden Äthenyltricarbonsäureester mit $H_2SO_4$ (1 Tl. $H_2SO_4$, 2 Tle. W., 1 Tl. Ester) in zylindrischem Asbestluftbade bei 150—170° verseift:



dann mit $Ba(OH)_2$ bis zur Ausfällung der $H_2SO_4$ digeriert, heifs filtriert, mit W. ausgekocht und noch mit Ä. extrahiert. Die Filtrate wurden abdestilliert, wobei durch Titration des Destillates gefunden wurde, daſs keine der betreffenden Säuren in nennenswerter Weise mit Wasserdampf flüchtig ist. Die benzylierten Ester mufsten mit alkoholischem KHO verseift werden.

Um die Umlagerungsfähigkeit festzustellen, wurden 1. die Säuren im Ölbade anhydrisiert, als Anhydrid längere Zeit geschmolzen, destilliert und durch K mit W. wieder in Säure verwandelt, 2. u. 3. die Säuren im Einschmelzrohre für sich oder mit HCl (D. 1,1452) erhitzt.

Die Äthenyltricarbonsäureester wurden sowohl aus bereits alkylierten Malonsäureestern mit $\alpha$-Halogenfettsäureestern, als auch aus Natriumäthenyltricarbonsäureester und Halogenalkylen dargestellt. Über die physikalischen Eigenschaften dieser Ester s. S. 755, Bischoff u. Walden. (B. **23**. 631/33. 24/3. [27/2.].) Wagner.

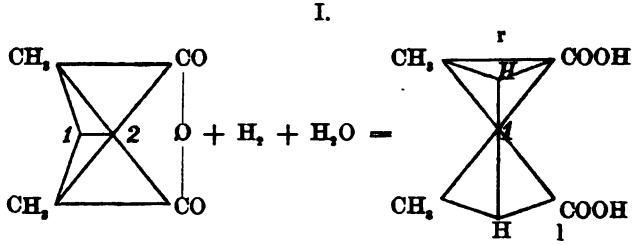
**C. A. Bischoff** u. **A. von Kuhlberg**, *Über Methyl-, Äthyl- und unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure.* Enthält die Details der Darstellung von Äthenyltricarbonsäureester (Bernsteinsäure), Propenyltricarbonsäureester (Brenzweinsäure), Methyläthenyltricarbonsäure (Methylbernsteinsäure, F. 112° u. etwas Bernsteinsäure), Methyläthenyltricarbonsäureester (vorwiegend Methylbernsteinsäure, daneben Bernsteinsäure), Butenyltricarbonsäureester (Äthylbernsteinsäure), Isobutenyltricarbonsäureester (s-Dimethylbernsteinsäure, keine Methylglutarsäure, aber noch eine oder zwei näher zu prüfende Säuren). Äthyläthenyltricarbonsäureester (Äthylbernsteinsäure), Äthyläthenylbernsteinsäure (Äthylbernsteinsäure). Die Verseifungsprodd. sind in Klammern beigesetzt, die physikalischen Eigenschaften siehe S. 755 bei Bischoff u. Walden.

Die Nebenprodukte bei der Verseifung sind im wesentlichen durch unvollkommene Alkylierung zu erklären. Bei den doppelt aufgeführten Estern ist das erste Präparat aus einem Natriummalonsäureester und einem $\alpha$-Halogenfettsäureester, das zweite aus einem Natriumalkenyltricarbonsäureester und Halogenalkyl gewonnen. (B. **23**. 634—38. 24/3. [27/2.].) Wagner.

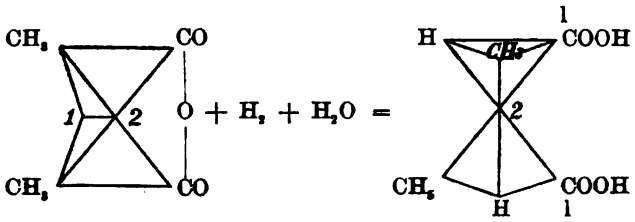
**C. A. Bischoff** und **E. Voit**, *Über die beiden symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren* (**89**. I. 418). (B. **23**. 639—44. 24/3. [27/2.].) Wagner.

**C. A. Bischoff** und **E. Voit**, *Über die Beziehungen der beiden symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren zur Pyrocinchonsäure.* Durch Otto u. Rössing ist bewiesen, daſs bei der Reduktion von Pyrocinchonsäure beide s-Dimethylbernsteinsäuren entstehen. Vff. finden dies im Einklange mit der Wislicenus'schen Theorie.

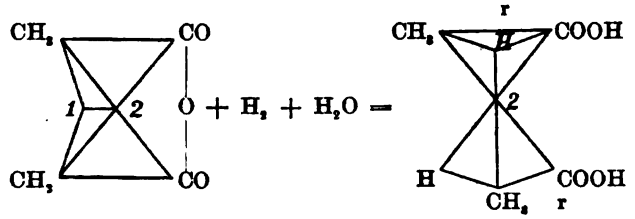
I.



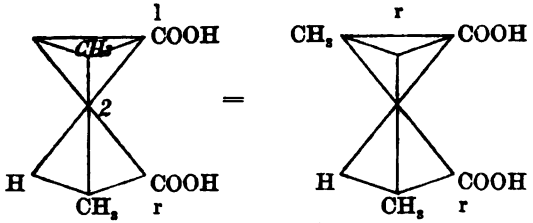
II



III

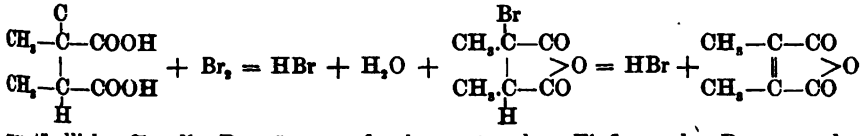


Im letzteren Falle wandert offenbar in dem hypothetischen Zwischenprod. die obere Methylgruppe im folgenden Sinne:



und erst dann lagert sich das letzte Wasserstoffatom an.

Dafs beide Säuren durch Br in Pyrocinchonsäure übergehen, ist bereits (**89**. I. 418) erwähnt, der Übergang erfolgt auch in Chlflsg. mit Br bei 90—100° im Rohre. Der Übergang der Antisäure in Pyrocinchonsäure ist ohne weiteres nach der räumlich zu denkenden Formel:



verständlich, für die Parasäure mufs eine unter dem Einflusse des Broms u. der Anhydrisierung unterhalb der sonstigen Umlagerungstemperatur (200°) erfolgende Umlagerung angenommen werden. (B. **23**. 644—46. 24/3. [27/2.].) WAGNER.

**C. A. Bischoff** u. **N. Mintz**, *Über s-Äthyl-, Methyl-, Trimethyl-, s- u. as-Diäthyl- und Äthyldimethylbernsteinsäure* (vergl. BISCHOFF und KUHLBERG oben). Methylbutenyltricarbonsäureester (s-Paraäthylbernsteinsäure, F. 167,5° [**89**. II. 438]) und s-Mesoäthylmethylbernsteinsäure [Ž. **21**. 385], Methylbutenyltricarbonsäureester (wie der vorige), Äthylpropenyltricarbonsäureester (Paraäthylbernsteinsäure, F. 167,5° u. sirupöse Mutterlaugen), Äthylpropenyltricarbonsäureester (s-Para- u. Mesoäthylmethylbernsteinsäure), Methylisobutenyltricarbonsäureester (Trimethylbernsteinsäure, F. 105°, Anhydrid 67—82° u. etwas höher schm. Säuren, F. 108° u. 122°), Methylisobutenyltricarbonsäureester (Trimethylbernsteinsäure und etwas as-Dimethylbernsteinsäure, infolge unvollständiger Methylierung), Äthylbutenyltricarbonsäureester (beide s-Diäthylbern-

steinsäuren, etwas Äthylbernsteinsäure u. [-as-Dimethylbernsteinsäure]), Äthylbutenyltricarbonsäureester (wie vorige), Isohexenyltricarbonsäureester (as-Diäthylbernsteinsäure), Äthylisobutenyltricarbonsäureester (zwei Äthyldimethylbernsteinsäuren, F. 105° u. 63°, welche danach als h [hoch] u. n [nieder], nämlich schm. Säure unterschieden u. als dynamoisomer betrachtet werden [s. o. BISCHOFF. S. 750]), Äthylisobutenyltricarbonsäureester (vorwiegend as-Dimethylbernsteinsäure, dann die isomeren Äthyldimethylbernsteinsäuren). (B. **23**. 647—52. 24/3. [27/2.].) WAGNER.

**C. A. Bischoff** und **N. Mintz**, *Über Benzylbernsteinsäure und ihre Homologen* (vgl. vor. Ref.). Benzyläthenyltricarbonsäureester giebt verseift *Benzyläthenyltricarbonsäure*, F. 168,5°, unter Zers. in Benzylbernsteinsäure, F. 161° (H. II. 1183), ll. in s. W., Blättchen aus Aceton durch Ä. oder Lg, Zn-, Ag-, Cu-, Ca-, Pb-Salz wl., Ba- u. Sr-Salz l., Co- u. Ni-Salz beim Erwärmen abscheidbar; Benzylpropenyltricarbonsäureester (noch nicht ausreichend untersuchte Gemische von Benzylmethylbernsteinsäure u. Benzylmethyläthenyltricarbonsäure), Benzylbutenyltricarbonsäureester (s-Para- u. Mesobenzyläthylbernsteinsäure); Benzylisobutenyltricarbonsäureester (vorwiegend Benzyldimethyläthenyltricarbonsäure, dann Benzyldimethylbernsteinsäure, F. 153—155° u. niedriger schm., wahrscheinlich dynamoisomere Säuren, F. 115—120 u. 120—132°). (B. **23**. 653—56. 24/3. [27/2.].) WAGNER.

**C. A. Bischoff** u. **N. Mintz**, *Über die Anhydrisierung und Umlagerung der substituierten Bernsteinsäuren* (vgl. BISCHOFF S. 750). Monosubstituierte u. as-disubstituierte Bernsteinsäuren werden durch Erhitzen mit Wasser ohne Veränderung anhydrisiert, s-disubstituierte und dynamoisomere streben unter den Versuchsbedingungen einem Gleichgewichtszustande zu, so daſs hier die hochschm. neben der niedrigschm. sich reziprok bildet und beständig bleibt. Beim Erhitzen mit HCl sind unverändert Bernsteinsäure, Methyl-, Benzyl-, as-Dimethyl-, p-Dimethyl- und p-Diäthylbernsteinsäure, in Parasäure gehen über: a-Dimethyl-, as-Diäthyl-, m-Benzyläthylbernsteinsäure. n-Äthyldimethylbernsteinsäure ging in die h-Säure über (vgl. vorvor. Referat). Die Veränderung der Säuren beim Erhitzen für sich erhellt aus folgender Tabelle:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1. *Bernsteinsäure* . . . . . | F. 180°, | Anhydrid, | F. 120°, K. 256°. |
| 2. *Methylbernsteinsäure* . . . | F. 112°, | „ | fl., K. 244,9°. |
| 3. *Äthyl-* „ . . . | F. 98°, | „ | fl., K. 243°. |
| 4. *as-Dimethyl-* „ . . . | F. 140°, | „ | F. 29°[1], $K_{782}$. 230°. |
| 5. *as-Diäthyl-* „ . . . | F. 86° (?) | „ | fl., $K_{768,3}$ 271°. |
| 6. *p-Dimethyl-* „ . . . | F. 194°, | „ | F. 38°, geht in Anti über. |
| 7. *a-Dimethyl-* „ . . . | F. 120°, | „ | F. 87°, K. ? |
| 8. *p-Diäthyl-* „ . . . | F. 192°, | „ | F. ? geht in Anti über. |
| 9. *a-Diäthyl-* „ . . . | F. 129°, | „ | fl., K. 246°. |
| 10. *p-Äthylmethylbernsteinsäure* | F. 168,5°, | „ | F. ? geht in Meso über. |
| 11. *m-Äthylmethyl-* „ | F. 84°, | „ | fl., K. 243°. |
| 12. *Trimethyl-* „ | F. 105°, | „ | F. 67—82°, $K_{782}$. 282°. |
| 13. *h-Äthyldimethyl-* „ | F. 105°, | „ | F. ? geht in Nr. 14 über. |
| 14. *n-Äthyldimethyl-* „ | F. 63°, | „ | fl., $K_{782}$ 281°. |
| 15. *Benzylmethyl-* „ | F. 161°, | „ | F. 99°, $K_{59}$. 220,5°. |
| 16.[2] *p-Benzylmethyl-* „ | F. 135°, | „ | F. 110°, $K_{51}$. 197°. |
| 17.[2] *m-Benzylmethyl-* „ | F. 120°, | „ | |
| 18. *p-Benzyläthyl-* „ | F. 157,5°, | „ | F. ? geht in Meso über. |
| 19. *m-Benzyläthyl-* „ | F. 123,5°, | „ | F. 47°[1], $K_{41}$. 207,5°. |
| 20.[2] *h-Benzyldimethyl-* „ | F. 125—128°, | Anhydrid, | F. 103°, $K_{17}$. 222°. |
| 21.[2] *n-Benzyldimethyl-* „ | F. 154°. | „ | |

[1] Die FF. noch nicht völlig konstant. [2] Trennung noch nicht sicher.

(B. **23**. 656—59. 24/3. [27/2.].) WAGNER.

**C. A. Bischoff** und **P. Walden**, *Über die physikalischen Konstanten der substituierten Äthenyltricarbonsäureester.*

| | | $\alpha$ | $\beta$ | $\beta$ | m | K | $d^{20}/_4$vac | $n_D$ | $Z^0$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | *Äthenyltricarbonsäuretriäthylester* | H | H | H | 246 | 278,3° | 1,0952 | 1,4315 | 36,7 |
| 2. | *Propenyl-* „ | H | $CH_3$ | H | 260 | 270,3 | 1,0698 | 1,4288 | 36,7 |
| 3. | *Methyläthenyl-* „ | $CH_3$ | H | H | 260 | 273,5 | 1,0767 | 1,4311 | 36,4 |
| 4. | *Isobutenyl-* „ | H | $CH_3$ | $CH_3$ | 274 | 277,3 | 1,0607 | 1,4325 | 36,6 |
| 5. | *Butenyl-* „ | H | $C_2H_5$ | H | 274 | 278 | 1,0583 | 1,4321 | 36,5 |
| 6. | *Methylpropenyl-* „ | $CH_3$ | $CH_3$ | H | 274 | 278,8 | 1,0655 | 1,4334 | 36,4 |
| 7. | *Äthyläthenyl-* „ | $C_2H_5$ | H | H | 274 | 281,3 | 1,0656 | 1,4338 | 36,7 |
| 8. | *Methylbutenyl-* „ | $CH_3$ | $C_2H_5$ | H | 288 | 281,8 | 1,0523 | 1,4340 | 36,7 |
| 9. | *Äthylpropenyl-* „ | $C_2H_5$ | $CH_3$ | H | 288 | 282,8 | 1,0607 | 1,4373 | 36,4 |
| 10. | *Methylisobutenyl-* „ | $CH_3$ | $CH_3$ | $CH_3$ | 288 | 284,3 | 1,0524 | 1,4333 | 36,6 |
| 11. | *Äthylbutenyl-* „ | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | H | 302 | 285,1 | 1,0472 | 1,4355 | 36,7 |
| 12. | *Isohexenyl-* „ | H | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | 302 | 289,3 | 1,0447 | 1,4373 | 36,4 |
| 13. | *Äthylisobutenyl-* „ | $C_2H_5$ | $CH_3$ | $CH_3$ | 302 | 294,3 | 1,0435 | 1,4372 | 36,7 |
| 14. | *Benzyläthenyl-* „ | $C_7H_7$ | H | H | 336 | 336,3 | 1,1079 | 1,4844 | 35,7 |
| 15. | *Benzylpropenyl-* „ | $C_7H_7$ | $CH_3$ | H | 350 | 337,8 | 1,1003 | 1,4850 | 35,6 |
| 16. | *Benzylbutenyl-* „ | $C_7H_7$ | $C_2H_5$ | H | 364 | 336,1 | 1,0899 | 1,4867 | 35,3 |
| 17. | *Benzylisobutenyl-* „ | $C_7H_7$ | $CH_3$ | $CH_3$ | 364 | 336,6 | 1,0950 | 1,4884 | 35,5 |

Hierin stehen unter $\alpha$, $\beta$, $\beta$ die Radikale, welche dem Radikale $\alpha C.\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\\\beta\end{matrix}$ angelagert sind, unter m die Molekulargewichte, unter K die korrigierten KK., unter $d^{20}/_4$ vac die bei 20° bestimmten auf Vakuum u. W. von 4° reduzierten Dichten, unter $n_D$ die bei 19—20° für die D-Linie bestimmten Brechungskoeffizienten, unter $Z^0$ die Dispersion, ausgedrückt durch den Winkel Z der Trommelablesung des ABBE'schen Totalrefraktometers.

Aus der Diskussion der Werte und der daraus berechneten Zahlen für $\frac{M}{d}$, $\frac{M}{d}\frac{n^2-1}{n^2+2}$, $\frac{M}{d}n-1$ sei folgendes hervorgehoben.

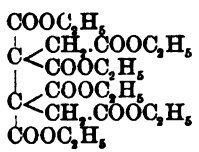
Der K. steigt, abgesehen vom Äthenyltricarbonsäureester selbst, mit zunehmendem Molekulargewichte bei homologen Verbb. Die BRÜHL'schen Sätze, daſs die Dichte der normalen Verbb. gröſser als die der isomeren sei, und daſs bei isomeren die Dichte bei den Verbb. mit geradlinigem Kohlenstoffskelett am gröſsten ist, stimmen nicht bei 4 und 5, wohl aber bei 6 u. 7, 9 u. 10, 11, 12 u. 13.

Isomere Verbb. zeigen zwar gleiches spezifisches und molekulares Refraktionsvermögen, aber nicht gleiche Brechungsexponenten und Dichte. Eine Zusammenstellung der beobachteten Molekularrefraktion mit der nach CONRADY (**89**. I. 662) berechneten, zeigt, daſs die berechnete stets zu hoch ist (bis zu 2%), und zwar scheint der CONRADY'sche Wert für die doppelte Bindung richtig, die anderen Werte für C, H, O etwas zu hoch. Es finden Vff. nämlich bei den Benzylderivaten in Übereinstimmung mit CONRADY als Zuwachs für $CH_2$ 4,6, bei Fettkörpern aber nur 4,36. (B. **23**. 660—64. 24/3. [27/2.]) WAGNER.

**D. Gernez**, *Das Rotationsvermögen der Verbindungen von Äpfelsäure mit den Molybdaten von Lithium und Magnesium.* Die Verss. sind in derselben Weise wie früher (**90**. I. 17) zwischen Äpfelsäure und Natriummolybdat angestellt. Aus der Veränderung des Rotationsvermögens nach bestimmten Zusätzen schlieſst Vf. auf die Existenz gewisser Verbb. zwischen Äpfelsäure und den genannten Molybdaten. (Cr. **110**. 529—32. [10/3.*].) SACHSE.

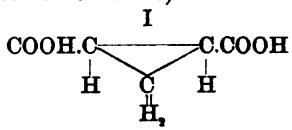
**C. A. Bischoff** u. **A. von Kuhlberg**, *Versuche zur Darstellung alkylsubstituierter Tricarballylsäuren.* Auch Tricarballylsäure läſst sich nach der Malonsäuresynthese

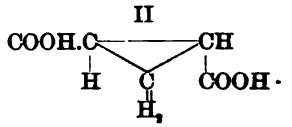
gewinnen (A. **214**. 44). Vff. haben versucht, analog alkylierte Carballylsäuren darzustellen. Da Carballylsäure selbst aus Isallylentetracarbonsäure, diese aus dem Ester:



entstand, war Tetramethylisallylentetracarbonsäureester, $C(COOC_2H_5)_2(C[COOC_2H_5][CH_3]_2)$, aus $\alpha$-Bromisobuttersäureester u. Natriummalonsäureester, sowie aus Natriumisobutenyltricarbonsäureester u. $\alpha$-Bromisobuttersäureester zu erwarten. Erhalten wurde derselbe nur auf letzterem Wege, neben einer isomeren Verb.; bei der andern Rk. entstanden, neben $\alpha$-Äthoxyisobuttersäureester, noch näher zu untersuchende Produkte. Natriumbutenyltricarbonsäureester gab mit $\alpha$-Brompropionsäureester $\alpha$-Äthoxypropionsäureester, ferner Äthylbutenyltetracarbonsäureester. (B. **23**. 664—69. 24/3. [27/2.].) Wgr.

**Eduard Buchner**, *Einwirkung von Diazoessigäther auf die Äther ungesättigter Säuren*. Akrylsäureäther bildet mit Diazoessigester zunächst wie Fumar- u. Zimtsäureester ein Additionsprod. welches bei der Destillation allen Stickstoff quantitativ verliert und dabei in ein Gemenge von *Glutakonsäure* und einer *Trimethylendicarbonsäure* übergeht. Erstere ist wahrscheinlich identisch mit der Säure von Conrad und Guthzeit (A. **222**. 254), letztere, in W. weniger, in Ä. leichter l. als die erstere, ist die Trimethylen-1,2-dicarbonsäure aber die Fumaroide (I) Modifikation, während die Säure von Conrad und Guthzeit die maleïnoide Form II darstellt (vgl. Guthzeit und Dressel. **90**. I. 710).





Entsprechend den Voraussetzungen Baeyer's werden beide Säuren durch Permanganat in alkal. Lsg. nicht angegriffen, ebensowenig die 1,1-Dicarbonsäure von Fittig und Roeder (A. **227**. 18.) *I-cis-trans-Trimethylen-1,2-dicarbonsäure* (fumaroide), $C_5H_6O_4$, anscheinend rhombische Krystalle aus Wasser, Nädelchen aus Ä., F. 175°, giebt mit $FeCl_3$ schwach rotbraune Färbung, $Ag_2C_5H_4O_4$, wl. auch in sd. W., Pb-Salz l. in sd. W., wl. in k. W., Zn-Salz leichter l. in k. als in sd. W., Ca- und Be-Salz l. (B. **23**. 701—7. 24/3. [10/3.] München. Lab. der Akad. d. Wissensch.) Wagner.

**W. H. Perkin, jun.**, *$\alpha\alpha_1$-Diacetyladipinsäureäther*. (JCh. **57**. 204—40. — C. **90**. I. 101.) Arendt.

**Bigot**, *Einwirkung von Natrium auf Monochlorhydrin*. Vf. erhielt dabei *Glycid*. Bei der Einw. von Acetylchlorid auf diese Verb. entstehen zwei isomere *Chloracetine*, von welchen das eine bei 215°, das andere bei 230° sd. Vf. hat festgestellt, daſs Na selbst bei 180° das Chlordiacetin des Glycerins nicht angreift. Das Dichloracetin wird durch Entfernung zweier Cl-Atome in Allylacetat umgewandelt. Na reagiert auch auf Chloracetin, $CH_2OH.CHCl.CH_2.CO_2CH_3$, indem es HCl wegnimmt u. das Acetylderivat des Glycids erzeugt. (BPar. [3.] **3**. 244. 5/3. [14/2.*].) Sachsse.

**Guenez** und **Meslans**, *Einwirkung von Silberfluorid auf wasserfreies Chloral*. Man erhält beim Erhitzen beider Körper ein in W. swl. Gas, welches sich mit alkoh. u. wss. Kali in ein ameisensaures Salz u. ein Fluorid zers. Die DD. dieses Gases liegt der theoretischen DD. des wasserfreien Fluorals sehr nahe. (BPar. [3.] **3**. 244. 5/3. [14/2.*].) Sachsse.

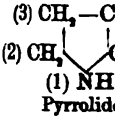
**A. Partheil**, *Über einige Abkömmlinge des Trimethylammoniumhydroxydes*. (ZHa. [4.] **8**. 509—80. — C. **90**. I. 313.) Arendt.

**Robert Otto** u. **Julius Tröger**, *Über die Produkte der Einwirkung von Propionitril auf Chloride von Fettsäuren bei Gegenwart von Aluminiumchlorid nebst Notizen über das Cyanurtriäthyl*. I. Die Vff. haben angegeben (**89**. II. 252), daſs bei Einw. von $AlCl_3$ auf ein Gemisch von Nitrilen und Chloranhydriden von Fettsäuren Nitrile, bez. Amide

von Ketonsäuren entstehen, das ist aber nicht der Fall, die Prodd. sind sekundäre Säureamide (also das a. a. O. beschriebene Propionylpropionamid ist Dipropionamid, wie ein Vergleich mit auf vier anderen Wegen dargestellten erwies). Die Entstehung des Dipropionamids ist so zu denken, daſs bei der Rk. ein Teil des Propionitrils zu Amid reduziert wird, welches durch Salzsäure (aus dem $AlCl_3$) in Dipropionamid und $NH_4Cl$ übergeht.

II. *Cyanurtriäthyl* besitzt basische Eigenschaften u. läſst sich wie die Tricyanide von KRAFFT u. HANSEN (**89**. I. 627) in ein Chlorhydrat verwandeln, ein Platindoppelsalz war nicht zu erhalten, da die Base zu leicht sich in $NH_3$ und Propionsäure zersetzt. WEYL hat ermittelt, daſs Cyanurtriäthyl auf Kaninchen und Meerschweinchen giftig wirkt. Anscheinend findet zunächst Gefäſslähmung, dann Wirkung auf die Respiration statt. Das Vergiftungsbild ähnelt dem von gewissen Ptomainen erzeugten. (B. **23**. 759—68. 23/3. [12/3.] Braunschweig. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

**O. Kühling**, *Über Darstellung und Verhalten einiger Abkömmlinge des Pyrrolidons.* Vf. hat vor kurzem (**89**. II. 748) die Einw. von $NH_3$ und Anilin auf das Cyanhydrin des Lävulinsäureesters beschrieben u. beschreibt nachträglich das (2-)Methylpyrrolidon(-2-)carbonsäureamid, sowie die bei Einw. von Äthylamin auf das Cyanhydrin als Nitril entstehende (1-)Äthyl(-2-)methylpyrrolidon-2-carbonsäure und Derivate derselben. Die Löslichkeit dieser Verbb. ist im allgemeinen besser als bei den phenylierten, weniger gut als bei den nichtsubstituierten, die Krystallisationsfähigkeit verhält sich umgekehrt.



Pyrrolidon.

2-*Methylpyrrolidon*-(2)-*carbonsäureamid*, $C_6H_{10}N_2O_2$, Nadeln aus A., F. 161°, durch Zers. des Nitrils durch gekühlte konz. $H_2SO_4$ bei mehrstündigem Stehen; (1)-*Äthyl*-(2)-*methylpyrrolidon*-(2)-*carbonsäureamid*, $C_8H_{14}N_2O$, prismatische Nadeln, aus h. A., F. 183°, unl. in Ä., Darstellung wie bei vorigem; (1)-Äthyl-(2)-methylpyrrolidon-(2)-carbonsäure, Nadeln aus h. Bzl., F. 123°, sll. in W., A., weniger in Ä., die Salze krystallisieren nicht; (1)-Äthyl-(2)-methylpyrrolidon-(2)-carbonsäurethioamid, $C_8H_{14}N_2SO$, Prismen aus h. W., F. 176° u. Zers., l. in h. W. u. w. A., unl. in Ä.; (1)-Äthyl-(2)-methylpyrrolidon-(2)-carbonsäureamidoxim, $C_8H_{15}N_3O_2$, Nadeln oder Blättchen aus W., F. 160° u. Zers., ll. in W. u. A., unl. in Ä. (B. **23**. 708—13. 24/3. [11/3.] Berlin. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

**Emil Erwig** u. **Wilhelm Königs**, *Notiz über Pentacetyllävulose.* Wie früher (**89**. II. 250. 748) die Dextrose und Galaktose haben Vff. nun auch Lävulose in ein Pentacetylderivat übergeführt, wodurch der erste direkte Beweis für die Fünfatomigkeit der Lävulose gegeben ist. Auch diese Verb. ist wie die früher beschriebenen Pentacetylzucker indifferent gegen Phenylhydrazin. Vff. glauben, dies am einfachsten durch Laktonbind. der Pentacetyllävulose deuten zu können (vgl. **89**. II. 748). Aus Galaktose, Lävulose, Dextrose waren durch $H_2S$ keine den Thioaldehyden entsprechenden Verbb. zu erhalten.

Pentacetyllävulose, $C_6H_7(OC_2H_3O)_5O$, hygroskopisches, zähes Harz, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., Eg., wl. in Lg. u. $CS_2$, l. in w. W., wird durch sd. W. teilweise verseift, reduziert FEHLING'sche Lsg., dreht in Chlflsg. schwach rechts. (B. **23**. 672—75. 24/3. [3/3.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

**Emil Fischer**, *Synthese des Traubenzuckers.* Die (**90**. I. 640) beschriebene d-Mannose ist dem Traubenzucker stereoisomer, die Umwandlung gelingt allerdings nicht direkt. Wohl aber können die zugehörigen Carbonsäuren ineinander umgewandelt werden, wie a. a. O. schon kurz mitgeteilt wurde. Da Mannonsäure, wie dort berichtet, synthetisch aus Formaldehyd oder Glycerin zu gewinnen ist, die Glukonsäure aber nach der (**89**. II. 680) beschriebenen Methode durch Na-Amalgam zu Traubenzucker reduziert wird, so ist dessen Synthese damit erreicht. Daſs dieses Resultat für die theoretische Betrachtung des Assimilationsprozesses in der Pflanze

verwertet werden kann, ist zweifellos, doch muſs über die Berechtigung der pflanzenphysiologische Versuch entscheiden.

Die Isomerie des Traubenzuckers u. der d-Mannose beruht auf dem mit $as_1$ bezeichneten asymmetrischen C-Atom: $CHO.CH.(OH)_2CH(OH).CH(OH).CH(CH).CH_2OH$. $as_1$

Dasselbe ist wahrscheinlich in Mannonsäure und Mannose nicht wirksam, denn es ist in der Lävulose unwirksam u. wird erst bei der Reduktion zu Mannit, aus dem Mannonsäure entsteht, wieder asymmetrisch. Wie bei Synthesen stets werden beide optischen isomeren nebeneinander entstehen und sich zur optisch unwirksamen Modifikation vereinigen. Ferner entsteht die der Mannonsäure entgegengesetzte Arabinosecarbonsäure aus Arabinose durch Blausäure, wobei das $as_1$ C-Atom erst asymmetrisch wird. Auch hier ist zu erwarten, daſs es optisch unwirksam bleibt. Jedenfalls also läſst sich die Mannonsäure der Traubensäure vergleichen, und ihre Umwandlung in Glukonsäure war entweder zu erwarten durch Spaltung oder durch Umlagerung bei höherer Temperatur, je nachdem die Glukonsäure einer aktiven oder der Mesoweinsäure entsprach. Spaltung war nicht zu erzielen, wohl aber gelang die Umwandlung beim Erhitzen mit Chinolin bei etwa 150°. Nimmt man Glukonsäure oder Mannonsäure, stets wird beim Erhitzen ein Gemisch erhalten, gerade wie beim Erhitzen von Traubensäure oder Mesoweinsäure mit W. Das Gemenge der beiden Säuren trennt man mit Hilfe der Brucinsalze, das mannonsaure Salz ist in A. kl. Die aus dem Brucinsalz durch $Ba(OH)_2$ abgeschiedene Glukonsäure wurde in das Hydrazid, dann in das Ca-Salz verwandelt u. dieses analysiert. Der durch Reduktion aus der Säure gewonnene Traubenzucker zeigt alle Eigenschaften des natürlichen. (B. **23**. 799—805. 24/3. [11/3.] Würzburg. Univ.-Lab.) WAGNER.

**C. F. Cross** u. **E. J. Bevan**, *Bestandteile der Flachsfaser*. (JCh. **57**. 196—200. — C. **90**. I. 114.) ARENDT.

**G. Thurnauer**, *Zur Darstellung aromatischer Rhodanverbindungen*. Vf. stellte aus Chlorcyan und Blei-p-thiokresolmercaptid das p-Tolylrhodanid dar, mit Jod- und Bromcyan war es nur spurenweise zu erhalten, es entstand Tolyldisulfid. Auch aus Thiokresolnatrium kann man durch Chlorcyan Kresolrhodanid neben wenig Tolyldisulfid erhalten, Jod- und Bromcyan lassen vorwiegend das Disulfid entstehen. Auch Vf. (vgl. S. 762 GATTERMANN u. HAUSSKNECHT) erhielt die aromatischen Rhodanide nach SANDMEYER, indem er zur Diazolsg. in der Kälte eine Lsg. von 18 g Kupferrhodanür in 50 g Wasser und 85—90 g Rhodankalium einfließen, bis zum Aufhören der Gasentwickelung bei Zimmertemperatur stehen ließ und mit Ä. ausschüttelte.

*p-Tolylrhodanid*, $CH_3.C_6H_4.CNS$, fl., $K_{765}$. 245—250°, riecht unangenehm süßlich, erstarrt in einer Kältemischung; *o-Tolylrhodanid*, $CH_3C_6H_4.CNS$, gelbrotes Öl, $K_{765}$. 243—246°, beide Verbb. verursachen heftiges Jucken auf der Haut, besonders in den Beugefalten der Hände. (B. **23**. 769—72. 24/3. [14/3.] Berlin. I. Univ.-Lab.) WGR.

**G. G. Henderson** und **J. M. Campbell**, *Die Wirkung von Chromoxychlorid auf Nitrobenzol*. (JCh. **57**. 253—56. — C. **90**. I. 585.) ARENDT.

**Arthur Michael**, *Bemerkung zu der Abhandlung von Otto und Rössing über die Ersetzbarkeit des Natriums in Natriumphenylsulfonessigäther durch Alkyle*. Die Versa. MICHAEL und COMEY's, sowie MICHAEL und PALMER's, wonach im Natriumphenylsulfonessigester das Na durch Alkyle ersetzt werden kann, hatten OTTO und RÖSSING (**89**. II. 252) wiederholt, sie hatten aber infolge eintretender Verseifung nur Methylphenylsulfon erhalten. Der Grund des negativen Ergebnisses liegt nach dem Vf. in einem Wassergehalt des von OTTO u. RÖSSING verwendeten Alkohols. Außerdem stellt Vf. eine historische Angabe in einer früheren Arbeit OTTO's richtig. (B. **23**. 669—71. 24/3. [1/3.].) WAGNER.

**Rudolf Leuckart**, *Eine neue Methode zur Darstellung aromatischer Merkaptane* (herausgegeben von K. BUCHKA). Nach den bis jetzt gebräuchlichen Methoden der

Darst. der Thiophenole waren entweder die Ausbeuten sehr geringe, oder die Ausgangsmaterialien schwer zugänglich. Da nun nach P. Griess (A. 137. 74), Graebe u. Mann (B. 15. 1683), Stadler (B. 17. 2078) und nach den Unterss. des Vf.'s bei der Umsetzung von Schwefelverbb., in welchem der Schwefel mit zwei positiven Atomen, resp. Atomgruppen ($H_2S$, KSH, $HSC_2H_5$) verbunden war, mit Diazosalzen stets Sulfide erhalten wurden, so prüfte Vf. das Verhalten der Diazosalze gegen Salze, in welchen der Schwefel mit einem positiven Atome u. einem negativen Radikale in Verb. steht, da bei diesen der Austausch beider Radikale gegen zwei *negative* Phenylgruppen nicht wahrscheinlich war. Bei diesen Versuchen zeigte sich, daſs bei der Einw. von Diazoverbb. auf dithiokohlensaure Salze, d. h. auf Xanthogenate die Umsetzung in sehr glatter Weise so vor sich geht, daſs zunächst aromatische Xanthogensäureester gebildet werden, die beim Verseifen mit Alkalien leicht zu Thiophenolen verseift werden; beim Erhitzen für sich auf höhere Temperatur aber in Alkyläther der Thiophenole übergeführt werden nach folgenden Gleichungen:

1. $C_6H_5N_2Cl + KS.CSOC_2H_5 = C_6H_5S.CSOC_2H_5 + N_2 + KCl$;
2. $C_6H_5S.CSOC_2H_5 + HOH = C_6H_5SH + COS + C_2H_5OH$;
3. $C_6H_5S.CSOC_2H_5 = C_6H_5SC_2H_5 + COS$.

Diese Rk. ist allgemein anwendbar, liefert meist gute Ausbeuten u. erfordert als Ausgangsprodd. die leicht zugänglichen aromatischen Amine. Die Umsetzung verläuft in den meisten Fällen am glattesten bei 70°, da die bei niederer Temperatur vermutlich zunächst entstehenden, nicht isolierbaren Diazoverbb. sehr leicht bei einer Temperatursteigerung explosionsartig sich zersetzen, während bei mittlerer Temperatur der Zerfall der nur vorübergehend sich bildenden Diazokörper in Stickstoff und in Xanthogensäureester in glatter Weise vor sich geht. Die Unterss., welche vom Vf. in Gemeinschaft mit O. Ruhnau, G. Schecker, O. Süllwald, W. Holtzapfel, R. Ehrhardt und G. Lustig ausgeführt wurden, gliedern sich folgendermaſsen: 1. Überführung des Anilins u. seiner Homologen in die entsprechenden Thiophenole; erhaltene Prodd.: a. *Äthylxanthogensäurephenylester*, $C_6H_5O.CS.SC_6H_5$ (rötlichgelbes Öl mittels Diazobenzolchlorid u. äthylxanthogensauren Kaliums); aus diesem *Thiophenol*, $C_6H_5SH$ (K. 168°); b. *Xanthogensäure-o-tolylester* (rötlichgelbe Fl. mittels Diazo-o-toluolchlorid); aus diesem *Thio-o-kresol*, $C_6H_4.CH_3.SH$ (K. 187—188°, F. 15°); c. *Äthylxanthogensäure-m-tolylester* (ölige Fl.); aus diesem *Thiometakresol* (K. 195—205°, farblose, stark lichtbrechende Fl.), aus letzterem durch den Sauerstoff der Luft: *Metatolyldisulfid*, $(C_6H_4.CH_3)_2S_2$; d. *Äthylxanthogensäure-p-tolylester*, $C_2H_5O.CS.SC_6H_4.CH_3$ (rötlichgelbes Öl), *Thioparakresol*, $C_6H_4CH_3SH$ (F. 43°, K. 187—188°); e. *Äthylxanthogensäurexylylester* (rötlichgelbes Öl), liefert *Thioxylenol*, $C_6H_2(CH_3)_2SH$ (K. 213 bis 214°). — 2. Überführung der Amidophenole in Oxythiophenole: Prodd.: a. *Monothiobrenzcatechin*, $C_6H_4.OH.SH$ (K. 217°, braunes Öl) mittels Diazo-o-phenolchlorid; b. *Monothiohydrochinon*, $C_6H_4(SH)(OH)$, (K. 166—168° bei 45 mm, F. 29—30°, weiſse Krystallmasse) u. dessen Derivate *Äthoxylphenylmerkaptan*, $HS.C_6H_4.OC_2H_5$ (K. 275 bis 277°, F. 40—41°), *Thioäthyläther*, $HO.C_6H_4.SC_2H_5$ (K. 282—287°, F. 40—41°, farbl.), *Monothiohydrochinonmonoacetylester*, $HS.C_6H_4.OC_2H_3O$ (K. 275—280°, farbl. Fl.); *Diacetylester*, $OC_2H_3.S.C_6H_4.OC_2H_3O$ (F. 65,5—66°, perlmutterglänzende Blättchen); *Paraoxyphenyldisulfid* $[C_6H_4(OH)S]_2$, (F. 150—151°, gelbliche Nadeln). — 3. Überführung der Nitraniline in Nitrothiophenole, resp. Amidothiophenole: z. B. m-Nitrothiophenol, $C_6H_4.NO_2.SH$, ein aus m-Nitrodiazobenzolchlorid erhaltenes, dunkelgelbes Öl, welches schon durch den Sauerstoff der Luft zu m-Nitrophenyldisulfid $[C_6H_4(NO_2)S]_2$ (F. 84°, gelbliche Nadeln), oxydiert wird und welch' letzteres mittels Natriumamalgam in alkoh. Lsg. zu *m-Amidothiophenol*, $C_6H_4.NH_2.SH$, reduziert wird. — 4. Überführung des Monoacetyl-p-phenylendiamins, $NH_2.C_6H_4NH.COCH_3$ in a. *p-Acetamidothiophenol*, $HS.C_6H_4.NHCOCH_3$ (F. 163°, gelbe Blättchen aus A.); b. *p-Acetamidophenyldisulfid*, $[C_6H_4(NHCOCH_3)S]_2$ (F. 213—214°, hellgraue Blätter aus A. u. Ä.), aus dem betr.

Xanthogensäureester, $C_2H_5O.CS.SC_6H_4NHCOCH_3$ (F. 151°, Blättchen, durch Kochen mit alkoh. Kali); c. *p-Amidophenyldisulfid*, $(C_6H_4NH_2.S)_2$ (F. 81—82°, weifser, in W. ll. Körper), aus der Acetverb. durch Kochen mit verd. Schwefelsäure; d. *Dithiohydrochinon*, $C_6H_4(SH)_2$ (F. 98°, farblose Blättchen). — 5. Überführung des Dimethyl-p-phenylendiamins in *Dimethyl-p-amidothiophenol*, $C_6H_4.N(CH_3)_2.SH$, wobei als Zwischenprodd. der *Xanthogensäureester*, $C_2H_5O.CS.SC_6H_4N(CH_3)_2$, (F. 54,5°, hellgelbe Krystalle, unl. in W., ll. in A. etc.) und *Tetramethylamidophenyldisulfid* $[C_6H_4.N(CH_3)_2S]_2$, (F. 118°, gelbe Nadeln, aus dem Xanthogensäureester mittels Anilin) gewonnen werden. — 6. Überführung des Amidoazobenzols in *Azobenzoldisulfid*, $(C_6H_5N_2C_6H_4S)_2$, (F. 162°, gelbe Blättchen aus Bzl.), Zwischenprodd.: *Azobenzolxanthogensäureäthylester*, $C_2H_5OCS.SC_6H_4N_2.C_6H_5$ (F. 65°, zinnoberrote Krystalle aus Lg.). — 7. Überführung des Benzidins u. o-Tolidins in Diphenyl-, resp. o-Ditolyldisulfhydrat: a. *Diphenyldisulfhydrat*, $HS.C_6H_4—C_6H_4.SH$ (F. 176°, silberweifse Blättchen), aus schwefelsaurem Tetrazodiphenyl u. äthylxanthogensaurem Kalium; b. *o-Ditolyldisulfhydrat*, $HS.(CH_3)C_6H_3—C_6H_3(CH_3).SH$ (F. 113°, gelbliche Blättchen), mittels Tetrazoditolylsulfat. — 8. Überführung des α- u. β-Naphtylamins, sowie der Naphtylaminsulfosäuren in die entsprechenden Merkaptane; a. *α-Naphtylsulfhydrat*, $C_{10}H_7SH$ (K. 285° unter Zers.) mittels α-Diazonaphtalinchlorid erhalten; b. *α-Naphtyldisulfid*, $(C_{10}H_7S)_2$ (F. 91°, Blättchen aus A., farblose Nadeln aus Lg.), erhalten durch den Sauerstoff der Luft aus dem Sulfhydrat; c) *α-Naphtylsulfid*, $(C_{10}H_7)_2S$, (F. 107°, weifse Nadeln aus Bzl.), erhalten bei der Zers. des α-Thionaphtols durch Destillation nach der Gleichung: $2C_{10}H_7SH = (C_{10}H_7)_2S + H_2S$; d) *β-Naphtyldisulfid*, $(C_{10}H_7S)_2$, (F. 136—137°, farblose Blättchen, ll. in A. etc.), aus dem β-Thionaphtol durch Oxydation; e) *β-Naphtylsulfhydrat* (β-Thionaphtol), $C_{10}H_7.SH$ (F. 75°, Blättchen aus Äther), aus β-Diazonaphtalinchlorid und äthylxanthogens. Kalium; f) *β-thionaphtolsulfonsaures Zink*, $[C_{10}H_6(SH)SO_3]_2Zn$, (glänzende Schuppen), mittels β-Diazonaphtalinsulfonsäure und äthylxanthogensauren Kaliums, resp. aus dem Zwischenprodukt β-xanthogennaphtalinsulfonsaurem Kalium (farblose Blättchen); g) *β-Naphtalinsulfonsäuredisulfid*, $[C_{10}H_6(SO_3H)S]_2$ (farblose Blättchen, ll. in W. u. A.). (Jpr. [NF.] **41**. 179—224. 26/2. [Jan.] Göttingen. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

**Robert Otto** und **Adelbert Rössing**, *Weitere Beiträge zur Frage nach den Bildungsweisen der Sulfonketone.* Monohalogenketone gehen durch Alkalisalze von Sulfinsäuren in Sulfonketone über (**88**. 178), z. B.:

$$CH_2Cl.CO.CH_3 + C_6H_5.SO_2Na = NaCl + CH_2.SO_2.C_6H_5.COCH_3.$$

Läfst man das Monobromsubstitut dieses Ketons auf benzolsulfinsaures Na einwirken, so entsteht das s-Diphenylsulfonaceton, $CH_2.SO_2.C_6H_4.CO.CH_2.SO_2.C_6H_5$. Das Methylphenylsulfon durch Acetylchlorid zu acetylieren, gelang nicht, ebensowenig die Synthese des Diphenylsulfonacetons aus Benzolsulfonchlorid und Aceton. Ferner mifslang die Synthese des Diphenylsulfons aus Benzolsulfonsäure und Aceton mit $P_2O_5$.

Natriumphenylsulfonacetsäureester und Acetylchorid giebt Phenylsulfonacetsäure, welche durch KHO in $CO_2$ und Äthylphenylsulfon gespalten wird, der erwartete Acetylphenylsulfonessigester entstand nicht. Ebenso wenig konnte in Phenylsulfonnatracetsäureester durch Chloraceton Acetonyl eingeführt werden, es wurde direkt Methylphenylsulfon gebildet. Bei dem Vers. aus Chloracetessigester und benzolsulfinsaurem Na Phenylsulfonchloracetsäureester zu erhalten, trat Rk. nach $CH_3.CO.CHCl.COOC_2H_5 + C_6H_5SO_2Na + H_2O = C_6H_5SO_2.CH_2.COOC_2H_5 + CH_3.COOH + NaCl$ ein. Positiven Erfolg hatte die Synthese von Ketosulfonen durch Einführung von Mercaptanresten R.S — an Stelle von H in Acetone und Oxydation von z. B. $CH_3.CO.CH_2.S.C_6H_5$ zu $CH_3.CO.CH_2.SO_2.C_6H_5$. Hiernach wurde aus Chloraceton u. Natriumphenylmercaptid u. durch Oxydation des öligen Prod. mit 3%iger $KMnO_4$-Lösung *Phenylsulfonaceton* gewonnen. Thiophenylacetessigester, aus Natriumphenylmercaptid u. Chloracetessigester gewonnen, giebt bei der Oxydation $CO_2$, $CH_3.COOH$

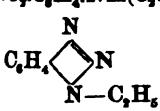
und $(C_6H_5)_2S_2$, Verss. über die Einw. von Natriumphenylmercaptid auf Dichloracetessigester sind noch nicht abgeschlossen.

Das Einwirkungsprodukt von Dichlorhydrin auf Natriumphenylmercaptid ist $CH_2SC_6H_5.CHOH.CH_2.SC_6H_5$, bei Oxydation mit 3% $KMnO_4$-Lsg. wird $CHOH(CH_2.SO_2.C_6H_5)_2$ gebildet, gelbes Öl, unl. in W., ll. in A. und Ä., Benzoat, $C_{22}H_{20}S_2O_6$, Nadeln aus sd. A., F. 149—150°. Auch die sekundäre Alkoholgruppe zu oxydieren, um das Sulfoketon, $CO(CH_2.SO_2.C_6H_5)_2$, zu erhalten, wird nicht möglich sein, da Phenylsulfoaceton schon durch schwache Oxydationsmittel in Essigsäure und Benzolsulfosäure gespalten wird. (B. **23**. 752—59. 24/3. [12/3.] Braunschweig. Lab. d. techn. Hochschule.) WAGNER.

**Albert Hempel**, *Über Alkyl-o-phenylendiamine und daraus hervorgehende Verbindungen.* Zu dem von A. WEDDIGE und FINGER (**87**. 532; **88**. 1031) beschriebenen Benzazimid I steht das noch nicht bekannte $\beta$-Phentriazin II in nächster Beziehung, zu welch' letzterem das $\alpha$-Phentriazin III isomer sein muſs, und beabsichtigte Vf., einen solchen Körper darzustellen.

I: $C_6H_4<\begin{matrix}CO-NH\\ N=N\end{matrix}$, II: $C_6H_4<\begin{matrix}CH=N\\ N=N\end{matrix}$, III: $C_6H_4<\begin{matrix}N-CH\\ N-N\end{matrix}$.

In der That gelang es, nicht nur Alkyl-o-amidophenylhydrazine, resp. deren Säurederivate in Körper vom Typus des $\alpha$-Phentriazins umzuwandeln, sondern auch eine Verb. der noch unbekannten Phentetrazine: $C_6H_4<\begin{matrix}N=N\\ N=N\end{matrix}$, darzustellen. Die bei der Unters. erhaltenen einzelnen Resultate sind folgende: 1. Alkyl-o-phenylendiamine gehen in saurer Lsg. durch Natriumnitrit in Alkylazimidobenzole über, z. B. das *Äthyl-o-phenylendiamin*, $NH_2.C_6H_4.NH(C_2H_5)$, (K. 248—249°, farbloses Öl, gewonnen aus o-Nitroäthylanilin, $NO_2.C_6H_4.NH(C_2H_5)$, durch Red.) in *Äthylazimidobenzol*:



(K. 280—281°, gelbes Öl). 2. Durch Einw. von Natriumnitrit auf salzsaure Acetalkyl-o-phenylendiamine, sowie beim Einleiten von salpetrigsauren Gasen in die ätherische Lsg. derselben entstehen keine Nitrosoacetylalkyl-o-phenylendiamine. 3. o-Nitronitrosoalkylaniline werden erhalten durch Behandeln von salzsauren o-Nitroalkylanilinen mit Natriumnitrit; z. B. *o-Nitronitrosoäthylanilin*, $NO_2.C_6H_4.N(C_2H_5)NO$ (F. 30°, gelbe Nadeln aus verd. Alkohol), aus o-Nitroäthylanilin, ferner *o-Nitronitrosomethylanilin*, $C_7H_7N_3O_3$ (F. 36°, schwachgelbe Nadeln). 4. Diese Nitrosoverbb. gehen durch Red. in saurer Lsg. nicht in Hydrazine, sondern in Alkyl-o-phenylendiamine über; dagegen findet die Überführung in o-Amidophenylalkylhydrazine in alkoh. Lsg. durch Ammoniak und Schwefelwasserstoff, resp. Schwefelammonium statt. Aus der Äthylnitrosoverbindung entsteht das *o-Amidophenyläthylhydrazin*, $NH_2.C_6H_4.N(C_2H_5)NH_2$ (ein gelbrotes, nach Nikotin riechendes Öl, welches sich oberhalb 100° zers.), aus der Methylnitrosoverb. erhält man *Methyl-o-amidophenylhydrazin*, $NH_2.C_6H_4.N(CH_3)NH_2$, ein rötliches Öl. 5. Diese Hydrazinverbb. liefern mit Acetylchlorid das *Acet-o-amidophenyläthylhydrazin*, $CH_3CO.NH.C_6H_4.N(C_2H_5)NH_2$ (F. 89—91°, gelbe Nadeln aus Ä.), resp. die entsprechende *Methylverb.*, $CH_3CONH.C_6H_4.N(CH_3)NH_2$ (F. 129—131°, gelbe Nadeln), welche beide wenig beständige Körper sind, und von welchen die letztere durch Phosphorsäureanhydrid in der Kälte unter Abspaltung von zwei Methylgruppen und W. in *$\alpha$-Phentriazin*:

$C_6H_4<\begin{matrix}N-CH\\ N-N\end{matrix}$ (F. 65—66°, K. 238—240°, gelbe, strahlige Krystalle) übergeht. 6. Beim Behandeln der o-Amidophenylalkylhydrazine in saurer Lsg. mit Natriumnitrit entstehen $\alpha$-Alkylphentetrazine, so z. B. das *$\alpha$-Methylphentetrazin*:

$C_6H_4<\begin{matrix}NH-N\\ N-N\\ CH_3\end{matrix}$ (F. 62°, farblose, perlmutterglänzende Blättchen, ll. in Ä. und Bzl.), aus Methyl-o-amidophenylhydrazin. (Jpr. [NF.] **41**. 161 bis 78. 26/2. [Okt. 89.] Leipzig. Lab. von A. WEDDIGE.) WACHTER.

**J. A. Le Bel**, *Triäthylbenzylammonium und Benzyltriäthylammonium.* Vf. will eine Prüfung einer Arbeit von LADENBURG über die Verschiedenheiten der Salze beider Basen geben. Die Dissociation des Jodids der ersteren in konz. Lsg. ist richtig beobachtet worden, während das der zweiten Base entsprechende Jodid eine vergleichbare Rk. nicht giebt. Die Chloroplatinate scheinen im Gegensatze zu den Angaben LADENBURG's verschieden, doch will sich Vf. erst von der Genauigkeit seiner vorderhand nur mikroskopischen Beobachtungen durch genauere Messungen überzeugen. (BPar. [3.] **3**. 244. 5/3. [14/2.*].] SACHSSE.

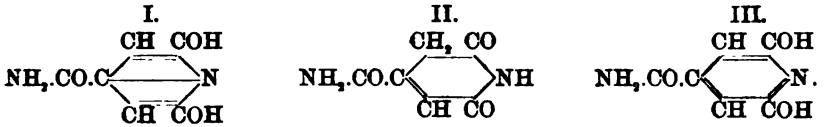
**Th. Curtius** und **R. Jay**, *Darstellung von Hydrazin aus Aldehydammoniak.* CURTIUS hat bereits vor längerer Zeit salpetrige Säure auf Aldehydammoniak einwirken lassen, um zu einem Diazocarbinol zu gelangen. Das damals erhaltene Prod., eine nach Campher riechende, citronengelbe, flüssige Base, ist jetzt näher untersucht, und es wurde gefunden, dafs das Nitrosamin einer Base $C_5H_{11}O_2.C<^{H}_{NH}$ vorliegt, einer Base also, welche als Imidoparaldehyd zu bezeichnen ist. Vff. nennen sie *Paraldimin*. Dasselbe nimmt leicht W. auf und bildet glatt Paraldehyd und $NH_3$, $C_5H_{11}O_2.C<^{H}_{NH} + H_2O = C_5H_{11}O_2.C<^{H}_{OH} + NH_3$, mit salpetriger Säure entsteht das Nitrosamin, welches in äth. Lsg. durch wenig feuchtes HCl-Gas nach $C_5H_{11}O_2.C<^{H}_{N.NO} + HCl + H_2O = C_5H_{11}O_2.C<^{H}_{NH.HCl} + NOOH$ zerfällt, durch mehr W. aber in Paraldehyd und $NH_3$ übergeht. Reduziert man die Nitrosoverbindung mit Zn-Staub und verd. $H_2SO_4$, so entsteht Diammoniumsulfat, $N_2H_4.H_2SO_4$, dagegen in äth. Lsg. durch Zn-Staub u. Eg. Amidoparaldimin, $C_5H_{11}O_2.C<^{H}_{N.NH_2}$, welches durch verd. $H_2SO_4$ in Paraldehyd u. Hydrazin gespalten wird. Die Ausbeute an letzterem befriedigt nicht, wahrscheinlich entsteht neben Paraldimin eine um 2H-Atome reichere Base $C_5H_{11}O_2.C<^{H_2}_{NH.NH_2}$, aus welcher nach den sonst gewonnenen Erfahrungen weniger leicht Hydrazin abgespalten wird.

*Nitrosoparaldimin*, $C_6H_{12}N_2O_3$, flüssig, citronengelb, $K_{760}$. ca. 170° unter Zers., $K_{121}$.127,5° unter teilweiser Zers., $K_{25}$.95°, färbt FEHLING'sche Lsg. grün, man versetzt zur Darstellung in einem Scheidetrichter (2 l) 300 g in Eiswasser gel. Aldehydammon mit gekühlter $H_2SO_4$ (1:5) bis zur sauren Rk., dann noch mit 30—40 ccm und einer eiskalten konz. Lsg. von 70 g $NaNO_2$, schüttelt mit Ä. aus, und fährt mit Zusatz von $NaNO_2$ und $H_2SO_4$ und Ausschütteln abwechselnd so lange fort, bis auf erneuten Zusatz keine Trübung eintritt. Zur Reinigung wird mit Wasserdampf destilliert, kurz über $K_2CO_3$ u. dann über $CuSO_4$ getrocknet; Paraldiminchlorhydrat, $C_6H_{12}NO_2.HCl$, Nadeln, sll. in W. und A. unter Zers. (s. o.), unl. in Ä., Chlf., Bzl., Paraldimin, $C_6H_{13}NO_2$, aus dem Chlorhydrat und $Ag_2O$ unter Ä., flüssig, K. 140°, wird beim Aufbewahren fest; Amidoparaldiminchlorhydrat, $C_6H_{14}N_2O_2.HCl$, ist äufserst hygroskopisch, die freie Base zers. sich auch bei der Destillation unter stark vermindertem Druck. (B. **23**. 740—52. 24/3. [10/3.] Erlangen. Univ.-Lab.) WAGNER.

**L. Gattermann** und **W. Haufsknecht**, *Über den Ersatz der Amidogruppe durch Rhodan.* Nach der SANDMEYER'schen Methode kann die Amidogruppe durch die Rhodangruppe ersetzt werden, man mufs in der Kälte arbeiten und zweckmäfsig häufig — am besten mit einer Turbine — umrühren. Die Ausbeute ist gut, so dafs aromatische Rhodanide und daraus durch alkoh. KOH Thiophenole leicht zu gewinnen sind. Man löst $^1/_3$ Grammmolekül Anilin in 100 g $H_2SO_4$ und 200 g W., diazotiert mit 23 g $NaNO_2$, setzt eine konz. Lsg. von 35 g CNSK und allmählich eine Paste von Kupferrhodanür zu. Diese gewinnt man durch Fällung einer wss. Lsg. von 80 g $CuSO_4 + 5H_2O$ und 150 g $FeSO_4 + 7H_2O$ mit 35 g CNSK und Filtration. Auch durch den Cyansäurerest kann man die Amidogruppe nach SAND-

MEYER's Methode ersetzen, allerdings mit geringerer Ausbeute. (Vergl. S. 758, THURNAUER.) (B. **23**. 738—39. 24/3. [1/3.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

**S. Ruhemann**, *Zur Konstitution des Citrazinamids.* LOVÉN (**90**. I. 215) hat für Citrazinamid neben der RUHEMANN'schen Formel (**88**. 245) I auch die Formeln II und III für zulässig erachtet:

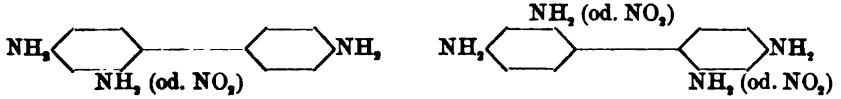



Vf. hält dies für ungerechtfertigt, weil der Ester der Citronensäure durch $NH_3$ nicht in Citrazinamid, sondern in Citraminsäuren und Citramid übergeht. Es sind also nicht nur die Estergruppen an der Bildung des Citrazinamids beteiligt. Ferner würde nach LOVÉN's Formel intermediäre Bildung von Aconitäther bei der Bildung von Citrazinamid aus Acetylcitronensäureester erfolgen müssen, dies erscheint wenig wahrscheinlich, da Acetylcitronensäureester durch KHO nicht in Akonitsäureester, sondern in Citronensäure, Essigsäure und A. übergeführt wird. (B. **23**. 831—32. 24/3. [4/3.] Cambridge. Univ.-Lab.) WAGNER.

**H. Straßmann**, *Notizen zur Kenntnis der Indazolderivate.* Durch Einw. von Diazobenzolchlorid auf Dinitrophenylessigester erhielt V. MEYER (**89**. I. 374) ein tiefblaues K-Salz, welches sehr leicht in nitrophenylindazolcarbonsaures Kalium übergeht. Beide Verbb. lassen sich durch Sn und HCl aber nicht reduzieren. Der Methylester der Nitrophenylindazolcarbonsäure geht beim Erhitzen mit Äthylalkohol u. Hydroxylaminchlorhydrat in den Äthylester, $C_{16}H_{13}N_3O_4$ über, orangene Rhomboëder aus Eg., F. 158°, gelbe Nadeln aus A.; beim Erhitzen mit A. allein oder mit A. und Salmiak erfolgt keine Umsetzung. Ebensowenig wirkt Hydroxylaminchlorhydrat und A. auf Terephtalsäuremethylester und Oxalsäuremethylester, wohl aber A. mit einem Tropfen konz. HCl. Rauchende $HNO_3$ führt den Methylester in ein Mononitroprod., $C_{15}H_{10}N_3O_4.NO_2$, über, Nädelchen aus Eg., F. 281°, rauchende $H_2SO_4$ bildet eine Sulfosäure, $C_{15}H_{11}N_3O_7S$, Nädelchen aus A., swl. in A.

Verss., durch Einw. von Amylnitrit auf Dinitrophenylessigester einen einfacheren Ring zu erhalten, hatten nicht das gewünschte Ergebnis. Es entsteht eine Verb., Nadeln aus Benzolnitrobenzol, F. 155—156, deren Natur aufzuklären bleibt. (B. **23**. 714—18. 24/3. [13/3.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

**Ernst Täuber**, *Über einige neue Diphenylabkömmlinge.* Vf. hat Benzidinsulfat nitriert und die Nitroverbb. reduziert. Erhalten wurde ein Mono- und ein Dinitrobenzidin. Für die Verbindung sind die Formeln:




wahrscheinlich, weil Anilin bei gleicher Behandlung m-Nitranilin, Dimethylanilin die m- und p-Verbindung liefert. Die Entstehung einer p-Verbindung ist hier natürlich ausgeschlossen. — Ferner gaben die Amidoverb. Vesuvin- und Chrysoidinrk. Die Azofarbstoffe dieser Nitroverb. haben keine Affinität zur Baumwollfaser, was wiederum für m-Verbindungen spricht.

*m-Dinitrobenzidin*, $C_{12}H_{10}N_4O_4$, gelbe Blätter aus A., F. 214°, aus in 10 Tln. $H_2SO_4$ gel. Benzidinsulfat durch Eintragen von 2 Mol. $KNO_3$, *Mononitrobenzidin*, $C_{12}H_{11}N_3O_2$, wird entsprechend erhalten, rote Nadeln aus W., F. 143°; $2(C_{12}H_{11}N_3O_2.H_2SO_4) + H_2O$, ll. in h. W., als Benzidinsulfat, weniger l. in k. W. als Dinitrobenzidinsulfat; m-Diamidobenzidin, $C_{12}H_{14}N_4$, Blättchen, F. 165°, $C_{12}H_{14}N_4.4HCl$, weißes Pulver; *m-Amidobenzidin*, Nadeln, F. 134°, wurde als Chlorhydrat, $C_{12}H_{13}N_3$.

3HCl, analysiert. (B. **23**. 794—98. 24/3. [12/3.] Berlin. organ. Lab. d. techn. Hochschule.) WAGNER.

**Delacre**, *Einwirkung von Ketonen auf zinkorganische Verbindungen.* Mit Zinkäthyl und Benzophenon erhielt Vf. *Benzhydrol*, mit Zinkmethyl *Benzopinakon*. (BPar. [3.] **3**. 244. 5/3. [14/2.*].) SACHSSE.

**Hugo Eckenroth** und **J. Rückel**, *Zur Kenntnis des kohlensauren Diphenylesters* (H. II. 427). Vff. fanden, daſs Amine schon bei gew. Druck unter Bildung von Harnstoff reagieren, daſs die Verb. gegenüber Halogenen sehr indifferent ist, u. nur durch Br eine Verb. $CO(OC_6H_4Br)_2$ erhalten wird. p- und o-Ditolylharnstoff bilden mit Diphenylcarbonat Tolylcarbaminsäurephenyläther, die entsprechenden Thioäther waren nicht rein zu erhalten.

*Dibromdiphenylcarbonat*, $Co(OC_6H_4Br)_2$, Nadeln aus h. A., F. 169°, ll. in Chlf., Bzl., $CS_2$, Aceton, Ä., h. Lg., A., wl. in k. Lg. und A., unl. in W.; *p-Tolylcarbaminsäurephenylester*, $CO<^{OC_6H_5}_{NH.C_6H_4.CH_3}$, Nadeln aus h. Lg., F. 115°; *o-Tolylcarbaminsäurephenylester*, $C_{14}H_{13}NO_2$, Krystalle aus Lg., F. 92°. (B. **23**. 693—701. 24/3. [5/3.] Ludwigshafen a/Rh. ECKENROTH's Lab.) WAGNER.

**Karl König**, *Über die α-Oxynaphtoëmonosulfosäure.* Die Säure (vgl. **89**. 584) spaltet schon beim Kochen mit verd. $H_2SO_4$ die Carboxyl- und die Sulfogruppe ab. Die Salze sind beständiger, so daſs beim Erhitzen des getrockneten sauren Na-Salzes auf 180° das Na-Salz der α-Naphtolsulfosäure erhalten wird. Salpetersäure bildet leicht Dinitronaphtol, F. 138° (H. II. 557). In verd. eisessigsauren Lsg. wird nur die Sulfogruppe abgespalten und p-Nitronaphtolcarbonsäure erhalten (**87**. 1503 irrtümlich als m-Verb. bezeichnet). Wahrscheinlich ist die Nitrogruppe an die Stelle der Sulfogruppe getreten, und es steht deshalb diese in p-Stellung zum Hydroxyl.

Bemerkenswert ist das Verhalten der Oxynaphtoësulfosäure zu Diazobenzolchlorid. In glatter Rk. wird die Carboxylgruppe durch die Azogruppe ersetzt, und es entsteht derselbe Farbstoff wie aus α-Naphtol-α-sulfosäure (1—4), wodurch die p-Stellung der Sulfogruppe zum Hydroxyl sicher bewiesen wird. (B. **23**. 806—10. 24/3. [13/3.] Berlin. Organ. Lab. d. techn. Hochschule.) WAGNER.

**B. Kühn** und **N. Landau**, *Über das β-Dinaphtylharnstoffchlorid.* Diese Verb. hat KYM (**90**. I. 678) erst bei höherer Temperatur erhalten, Vff. gewannen es auch bei gewöhnlicher Temperatur nach zweistündigem Stehen. Der von KYM nicht erhaltene *β-Tetranaphtylharnstoff*, $CON_2(C_{10}H_9)_4$, gelbbraune Nadeln aus Eg., F. 167 bis 169°, wl. in A., Ä., ll. in Bzl. und Eg., entsteht, wenn β-Dinaphtylamin (2,7 g) und β-Dinaphtylharnstoffchlorid (3,3 g) trocken gemischt, geschmolzen und im $H_2SO_4$-Bade ½ Stde. mit etwas Zn-Staub bei 190—200° erhitzt werden. Die Schmelze wird in Bzl. gel., mit trocknem HCl-Gas gesättigt, filtriert und verdampft. (B. **23**. 911 bis 913. 24/3. [13/3.] Berlin. KÜHN's Labor.) WAGNER.

**R. Abegg**, *Über Amidochrysen.* Vf. hat das Nitrochrysen. F. 205° (H. II. 216), welches zweckmäſsig aus Nitrobzl. umkrystallisiert wird, reduziert. Sn und HCl, auch im Rohre, ferner Zn mit HCl oder Essigsäure waren ohne Einw., die Red. gelang erst beim Erhitzen mit HJ (D. 1,7) und etwas rotem P zu gelindem Sd.

*Amidochrysen*, $C_{18}H_{11}NH_2$, gelbbraunes bis braunes Krystallpulver aus Nitrobzl., Bzl. oder A., F. 201—203°, ll. in h. Nitrobzl. mit gelbbrauner, ll. in h. Bzl. und Eg. mit gelber Farbe, weniger in A. und Ä. mit gelber Farbe und violetter Fluoreszenz, swl. in Lg., $(C_{18}H_{12}N)_2H_2PtCl_6$, kryst. gelber Nd. (B. **23**. 792—93. 24/3. [13/3.] Berl. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

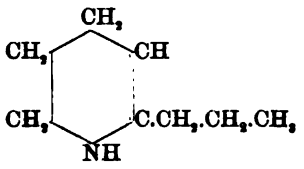
**E. Dürkopf** und **H. Göttsch**, *Über Pyridinderivate aus Propionaldehydammoniak und Propionaldehyd.* Bei der Rk. entstehen sowohl sekundäre als tertiäre Basen, erstere, als Nitrosamin abgeschieden, erwies sich als dasselbe Parpevolin, welches sich aus der niedriger sd. tertiären Base durch Red. gewinnen lieſs. Letztere lieferte

bei der Oxydation eine Dimethylpyridincarbonsäure und Methylpyridindicarbonsäure, und endlich Carbodinicotinsäure. Die Base und also auch das mit ihr identische Parvolin von WAAGE und HOPPE aus Propionaldehydammoniak beim Erhitzen (vgl. **88**. 1261) ist ferner dieselbe, wie die von DÜRKOPF und SCHLAUGK (**88**. 551. 1310) aus Propionaldehydammoniak und Paraldehyd erhaltene. Von dieser war damals der K. zu niedrig angegeben, auch schien das Platinsalz krystallographisch verschieden, was sich nicht bestätigt hat. In allen diesen Basen stehen die Alkyle, wie die Oxydation zur Tricarbonsäure zeigt, in den Stellen $\alpha$, $\beta$, $\beta'$, festzustellen bleibt die Stellung des Äthyls, worüber Verss. begonnen sind. Die höher sd. tertiäre Base (K. 216—217°) ist ebenfalls ein Parvolin, die Konstitution bleibt festzustellen.

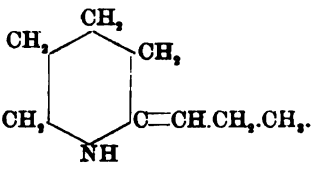
*Parpevolin*, $C_9H_{19}N$, K. 176—177°, ll. in A., Ä., wl. in W., $D^0_4$. 0,8635, $D^{10}_4$. 0,8540, $D^{20}_4$. 0,8474, Chlor- und Jodhydrat sind zerfließlich, $H_2PtCl_4$, $HAuCl_4$, $C_6H_2(NO_2)_3OH$ geben ölige Fällungsprod., $C_9H_{19}N.CdJ_2H$, Nadeln aus h. W., F. 120 bis 130°. *Dimethyläthylpyridin* (Parvolin von WAAGE etc.) zeigt das bekannte Verhalten, aber $C_9H_{13}N.H.AuCl_4$, zitronengelbe Flitter, F. 81—82°, wl. in k. W., $C_9H_{13}N.HCl.3HgCl_2$, Nadeln aus schwach salzs. W., F. 117—119°., Parvolin, $C_9H_{13}N$, K. 216 bis 217°, ll. in A. u. Ä., wl. in W., riecht nikotinähnlich, $(C_9H_{13}N)_2H_2PtCl_4$, gelblichrote Nadeln, wl. in W., F. oberhalb 270°, $C_9H_{13}N.HAuCl_4$, zitronengelbe Nadeln aus salzsäurehaltigem W., F. 138—140°; $C_9H_{13}N.HgCl_2$, anscheinend monokline Krystalle, F. 158—159°, wl. in k. W., bei der Oxydation scheint eine Dimethyldipyridindicarbonsäure zu entstehen. (B. **23**. 685—93. 24/3. [8/3.] Kiel.) WAGNER.

**Eug. Lellmann** und **W. Otto Müller**, *Über γ-Coniceïn, Conyrin und inaktives Coniin.* Das früher (**89**. II. 87) beschriebene und aus am Stickstoff gechlorten Coniin mit KHO gewonnenem Coniceïn ist völlig identisch mit HOFMANN's γ-Coniceïn und muſs, da es beim Erhitzen mit Zn-Staub in α-Propylpyridin übergeht, die Formel I, nicht II haben:

I



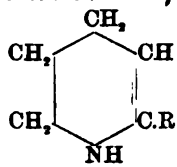

II




Das α-Propylpyridin war identisch mit dem von LADENBURG (**88**. 1180) beschriebenen, jedoch liegt der F. des Chloroplatinates bei 172°, nicht bei 159—160°.

Vff. vermuten hier eine ähnliche feinere Isomerie, wie sie LELLMANN bei Chinolinderivaten beobachtete und verweisen an OSTWALD's Beobachtungen über die Leitfähigkeit der Pikolinsäure, sowie auf den je nach der Darst. verschiedenen K. (142 bis 144° und 148—149°) beim β-Pikolin (**88**. 1180).

Für die von LADENBURG beschriebenen sekundären Piperideïne gilt, nachdem die Konstitution des γ-Coniceïns ermittelt ist, die allgemeine Formel:




Sn und HCl reduziert γ-Coniceïn zu inaktivem Coniin, der F. des Chlorhydrates wurde bei 213° gefunden, während LADENBURG 202—203° fand. Die Behandlung mit Sn und HCl scheint diese Basen zu reinigen, denn der F. des rechtsdrehenden Coniinchlorhydrates wurde dadurch von 218° auf 221° erhöht. (B. **23**. 680—84. 24/3. [10/3.] Tübingen. Univ.-Lab.) WAGNER.

**A. Jassoy**, *Über das Peucedanin.* Dem von SCHLATTER in der Wurzel von Peucedanum officinale entdeckten und später von HEUT, HLASIWETZ und WEIDEL, PAETZ u. anderen untersuchten Peucedanin kommt die Formel $C_{15}H_{14}O_4$ zu. Dieser

Bitterstoff ist als der *Methyläther des Oreoselons*, einer Verb. der Formel $C_{14}H_{11}O_3.OH$, anzusprechen, d. h. als Oreoselon, in dem das Wasserstoffatom der phenolartigen Hydroxylgruppe durch $CH_3$ ersetzt ist. Das Peucedanin enthält infolge dessen eine Methoxylgruppe: $O.CH_3$. Brom führt das Oreoselon in Monobromoreoselon: $C_{14}H_{11}BrO_4$, über. Die gleiche Verb. entsteht bei der Einw. von Brom auf Peucedanin, unter Abspaltung der Methylgruppe. Salpetersäure führt Oreoselon u. Peucedanin in Mononitrooreoselon: $C_{14}H_{11}(NO_2)O_4$, über. Als Nebenprodukt entsteht hierbei Styphninsäure.

Durch organische Säureanhydride und Säurechloride kann in dem Oreoselon ein Atom Wasserstoff ersetzt werden. Auf Peucedanin wirken dagegen Säureanhydride nicht ein; Säurechloride führen es unter Abspaltung von Chlormethyl in acidiliertes Oreoselon über.

Neben Peucedanin kommt in der Wurzel von Peucedanum officinale noch ein zweiter Bitterstoff in sehr geringer Menge vor, das *Oxypeucedanin* Erdmann's. (ApZ. **5**. 150. Marburg. Ernst Schmidt's Lab.) Arendt.

**A. Jassoy**, *Über das Ostruthin*. Dem von Gorup-Besanez im jungen Rhizom von Imperatoria Ostruthium entdeckten Bitterstoffe, dem *Ostruthin*, kommt nicht die von diesem Forscher acceptierte Formel $C_{14}H_{17}O_3$, sondern die Formel $C_{19}H_{20}O_5$ zu. Das Ostruthin enthält keine Methoxylgruppe, wohl aber eine phenolartige Hydroxylgruppe. Durch Säureanhydride kann das Wasserstoffatom dieser Hydroxylgruppe leicht durch Säureradikale ersetzt werden. Dargestellt wurden Acetyl-, Propionyl-, Butyryl- u. Benzoylostruthin. Säurechloride wirken zersetzend auf Ostruthin ein. Weder in der mehrjährigen frischen, noch in der mehrjährigen lange gelagerten Wurzel von Imperatoria Ostruthium konnte Peucedanin, welches nach Wagner neben Ostruthin darin vorkommen soll, aufgefunden werden. Eingehendere Mitteilungen über obige Bitterstoffe sollen demnächst im „Archiv der Pharmazie" erscheinen. (Ap. Z. **5**. 150. Marburg. Ernst Schmidt's Lab.) Arendt.

## Physiologische Chemie.

**James Clark**, *Protoplasmabewegung und Sauerstoffdruck*. Vf. hat zu ermitteln gesucht, welches der kleinste O-Druck sei, der notwendig ist, um die verschiedenen Bewegungen des Protoplasmas wieder anzuregen, nachdem sie aus Mangel an diesem Gase zur Ruhe gekommen waren. Das Minimum für die Strömungsbewegung liegt bei verschiedenen tierischen und pflanzlichen Zellen zwischen 1—3 mm. (Proceedings of the Royal Society. **46**. 370. NRd. **5**. 118. 1/3.) Sachsse.

**W. Maxwell**, *Über die Gegenwart von zuckerbildenden unlöslichen Kohlehydraten in Samen*. Durch Behandlung mit Ä. wurde aus den feingepulverten Samen das Fett entzogen, dann wurde die Hauptmenge der Eiweifsstoffe durch verd. Kalilauge, die Stärke durch Digestion mit Diastase in Lsg. gebracht. Der Rückstand enthielt die unl. N-freien Stoffe, Cellulose und den Rest des Proteïns. Durch N-Bestimmung in einem aliquoten Teil des Rückstandes wurde das Proteïn bestimmt; dessen Menge, sowie die der Asche und der Cellulose wurde von dem Gewicht des Rückstandes abgezogen, u. es ergab sich der Gehalt an unl. N-freien Extraktivstoffen. Es wurden gefunden in Pisum sativum 20,02%, in Faba vulgaris 14,41%, in Vicia sativa 15,16%, in Phaseolus vulgaris 8,2%. Bei Digestion der unl. N-freien Extraktivstoffe mit verd. $H_2SO_4$ wurden dieselben in einen Zucker verwandelt, der in allen Fällen sich durch die Vergleichung der optischen und reduzierenden Wirkungen als hauptsächlich aus Galaktose bestehend erwies; bei Oxydation mit $HNO_3$ entstand in allen Fällen Schleimsäure. Fast reine Galaktose entstand aus den N-freien unl. Extraktivstoffen von Faba vulgaris, Pisum sativum, Kokosnufs, Sojabohnen, Kaffeebeeren; bei Vicia sativa enthielt das Inversionsprod. noch andere nicht bestimmte Zuckerarten. Die

Hauptmenge der unl. N-freien Extraktivstoffe besteht demnach aus *Paragalaktin*, das durch Hydratation in Galaktose übergeht. — Nach einer Unters. von CRAMER in Zürich scheint der Sitz des Paragalaktins bei den Leguminosen, in der Kokosnufs, dem Kaffee und der Sojabohne in den Zellen des Endosperms zu sein. Die dicken Membranen der Zellen der Cotyledonen widerstehen der direkten Wirkung einer Cuprammoniumlsg. und geben keine Farbenrk.; erst nach Erwärmung mit verd. Mineralsäuren wird die zurückbleibende Cellulose durch Cuprammonium gel., bezw. durch ein Gemisch von Zinkjodid und Chlorid blau gefärbt. (AmCh. **12**. 51—60. Haward College.) BODLÄNDER.

**Lacour Eymard**, *Der Saft und der Farbstoff von Phytolacca.* Vf. beschreibt einige Rkk. mit Säuren, Basen und Metallsalzen, ist aber nicht im stande gewesen, den Farbstoff aus dem Safte zu isolieren und chemisch zu untersuchen. (JPCh. [5.] **20**. 243—44. 1/3.) SACHSSE.

**Franz Schütt**, *Über Peridineenfarbstoffe.* Eine grofse Zahl dieser marinen Organismen zeichnet sich durch eine mehr oder minder dunkle, gelbe bis rote Färbung aus, welche sich, solange die Peridineen im Meerwasser aufgeschwemmt am Leben sind, hält, mit deren Absterben aber in ein unbestimmtes Grünlichgelb umschlägt. Gleichzeitig mit diesem durch die Verfärbung der Chromatophoren bedingten Umschlag geht eine schwache Rotfärbung der Fl. einher. Der im Leben einheitlich erscheinende Farbstoff trennt sich also beim Absterben in zwei, einen rötlichen, in das W. hineindiffundierenden, u. einen gelblichgrünen, in den Chromatophoren zurückbleibenden. Den in W. l. Farbstoff, welchen Vf. in Analogie mit dem wasserlöslichen Farbstoff der Florideen und Phaeophyceen *Phykopyrrin* nennt, kann man durch Anrühren der abfiltrierten Peridineen mit sehr wenig destilliertem W. in konz. Form erhalten. Man erhält hierbei eine braunrote Fl., welche beim Versetzen mit etwas A. sich nicht wesentlich ändert, beim Schütteln mit Benzol sich aber entfärbt. Die Benzollsg. zeigt indes nicht die rote Farbe der wss. Lsg., sondern ist gelb gefärbt. Der Farbstoff ist also durch das Benzol in seinen optischen Eigenschaften bedeutend verändert worden. Ähnlich ist auch die Erscheinung beim Schütteln mit Ä.

Kocht man die Peridineen, welche unter teilweiser Abgabe des braunroten Farbstoffes an kaltes W. gelbbraun geworden sind, anhaltend mit W., so färbt sich dieses W. braungelb, während die Peridineen ihren braunen Farbenton immer mehr verlieren und eine grünlichgelbe Färbung annehmen. Die hiervon abfiltrierte klare gelbbraune Lsg. ist dem Augenscheine nach nicht identisch mit der durch kaltes W. extrahierten Lsg., so dafs man den Farbstoff der letzteren als $\alpha$-Phykopyrrin von dem der ersteren als $\beta$-Phykopyrrin unterscheiden mufs. Indes glaubt Vf., dafs das $\beta$-Phykopyrrin durch geringe Veränderung aus dem $\alpha$-Phykopyrrin entstanden ist, oder vielleicht beide Umbildungsprodukte desselben Farbstoffes sind. Beide Körper zeigen gleiches Verhalten gegen Lösungsmittel u. sehr ähnliche optische Eigenschaften.

Rührt man die mit W. ausgezogenen Peridineen mit A. zu einem dicken Brei an, so erhält man eine portweinrote Lsg., und bei fortgesetztem Behandeln mit A. erhält man endlich eine Lsg., die alle Eigenschaften des Chlorophylls zeigt. Den ersten Farbstoff, der wahrscheinlich bei den Peridineen die Stelle des Xanthophylls bei den Phanerogamen vertritt, bezeichnet Vf. als *Peridinin*, den letzten als *Peridineenchlorophyllin.*

Aus dem *Pyrrophyll*, dem Farbstoff der lebenden Chromatophoren der Peridineen, läfst sich also durch Extraktion mit W. und A. gewinnen: 1. *Phykopyrrin*, braunrot in W. l., gelb in A., Ä., Bzl., $CS_2$, Eisessig l. Besitzt starkes Absorptionsband im Rot $\lambda$ 65—68 (Chlorophyllband I), Absorptionsmaximum $\lambda$ 60—62 (Chlorophyllband II) Endabsorption im Blau. 2. *Peridinin*, unl. in W., sll. in A., ll. in Bzl., Ä., $CS_2$, Eisessig, wl. in Benzin. Charakterisiert durch sehr steiles Anwachsen der Absorption im Grüngelb. Schwaches Band im Orange $\lambda$ 64. Absorptionsmaximum

im Rot zwischen B und C ist vorhanden (jedenfalls durch eine geringe Beimengung durch den folgenden Farbstoff). 3. Perdineenchlorophyllin, unl. in W., l. in A., Ä., Bzl., $CS_2$, Eisessig, wl. in Benzin. Besitzt starkes Absorptionsband im Rot (Chlorophyllband I), geringe Absorption des Grün, Endabsorption im Blau. Die aus den Peridineen gewonnenen Farbstoffe enthalten nach diesen Unterss. also sicher Chlorophyllverwandte. (Bot. **8**. 9—32. 26/2. Kiel. Botan. Inst.) SACHSSE.

**Léon Guignard**, *Über die Lokalisation der Blausäure liefernden Substanzen in den Mandeln und im Kirschlorbeer.* Vf. will einen Beitrag zu der Frage liefern, wie es komme, daſs die bekannte Spaltung des Amygdalins durch das Emulsin sich nicht bereits in der lebenden Pflanze vollzieht. THOMÉ hat dies durch eine verschiedene Verteilung beider Stoffe zu erklären versucht, indem er das Amygdalin in den parenchymatischen Zellen des Samenlappens, das Emulsin in Gefäſsbündelelementen vorhanden annahm, und andere Forscher haben dies mehr oder weniger bestätigt, ohne indes Genaueres anzugeben. Vf. will nun die Frage namentlich mit Bezug auf den Kirschlorbeer untersuchen und verspricht weitere Mitteilungen. (JPCh. [5.] **20**. 233—36. 1/3.) SACHSSE.

**Georg Hattensaur**, *Zur chemischen Zusammensetzung von Molinia coerulea (Mönch.) vom Königsberge bei Raibl.* Die Varietät „altissima" dieser sonst unschädlichen Graminee, welche auf dem Königsberge bei Raibl in Kärnthen wächst, verursachte bei Tieren, welche gröſsere Mengen davon genossen, Erkrankung u. zuweilen der Tod. Da der Berg auf Bleiglanz und Galmei abgebaut wird, so konnte die Ursache dieser Erscheinung in einem Metallgehalte der Pflanze liegen, u. in der That ergab die Aschenuntersuchung folgende Zahlen:

| % | $SiO_2$ | PbO | CuO | $Fe_2O_3$ | MnO | ZnO | CaO | MgO | Alk. | $SO_3$ | $P_2O_5$ | $CO_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| in der Asche | 28,656 | 2,041 | 0,266 | 1,419 | 0,222 | 0,265 | 1,418 | 1,322 | 57,871 | 2,528 | 3,194 | 0,798 |
| in der ganzen Pflanze | 0,646 | 0,046 | 0,006 | 0,032 | 0,005 | 0,006 | 0,032 | 0,298 | 1,027 | 0,057 | 0,072 | 0,018 |

Es ist hierdurch endgiltig bewiesen, daſs Blei, Kupfer u. Zink durch die Pflanze aufgenommen werden können. Untersuchungen von Molinia coerulea, die auf normalem Boden wächst, u. von anderen auf dem Königsberge vorkommenden Pflanzen will Vf. nachfolgen lassen. (MCh. **11**. 19—21; Lab. von DONATH. Brünn. [9/1.*].) BODL.

**L. Ricciardi**, *Verteilung des Aluminiums in den Pflanzen.* Thonerde fand sich in der Asche von Weinreben, welche gewachsen waren:

| | |
|---|---|
| in Thonboden . . . . . | 0,85% |
| in stark kalkhaltigem Boden . . . . . | 0,81 „ |
| in Boden von mittlerem Kalkgehalte . . | 1,14 „ , |

woraus Vf. einen gewissen Einfluſs des Kalkgehaltes des Bodens auf die Aufnahme der Thonerde ableiten will. Vf. fand ferner folgende Thonerdegehalte in den Aschen der nachfolgenden Gewächse:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Mandarinen-Orangen: | | Ceratonia siliqua: | |
| Stamm und Zweige . . . | 0,218% | Fleisch der Früchte . . | 0,502% |
| Schalen und Samen . . . | 0,093 „ | Samen . . . . . | 0,062 „ |
| Blätter . . . . . | 0,022 „ | Tabaksblätter . . . . . | 2,151 „ |
| Indische Feigen: | | Weiſse Lupinen . . . . | 0,042 „ |
| Ganze Frucht . . . . . | 0,063 „ | Wein aus Apulien . . . | 0,022 g im l. |
| | | Trockene Mandeln: | |
| Schalen . . . . . | 0,695% | Kerne . . . . . | 0,138% |

(Gazzetta Chim. Ital. **19**. 150—59; Bied. **19**. 110. Februar.) SACHSSE.

**Ad. Chatin**, *Chemische Untersuchung der Trüffel.* Die untersuchten Trüffeln stammen von folgenden Lokalitäten: I Savignac-Les-Eglises (Dordogne), II Souillac (Lot.), III Dégagnac (Lot.), IV Chaumont (Haute-Marne):

| | I | II | III | IV |
|---|---|---|---|---|
| Wasser . . . . . | 77,00 | — | 79,16 | 75,74 |
| Trockensubstanz . . . | 23,00 | — | 20,84 | 24,26. |

In 100 Teilen Trockensubstanz waren enthalten:

| | I | II | III | IV |
|---|---|---|---|---|
| Stickstoff . . . . . | 3,98 | 4,98 | 5,06 | — |
| Organische Substanz . | 90,40 | 87,19 | 85,06 | — |
| Aschenbestandteile . . | 5,62 | 7,83 | 9,88 | — |

In 100 Teilen Asche waren enthalten:

| | I | II | III | IV |
|---|---|---|---|---|
| Phosphorsäure . . . . | 21,65 | 30,25 | 21,17 | 18,45 |
| Schwefelsäure . . . . | 3,10 | 4,65 | 4,74 | 3,94 |
| Chlor und Jod . . . | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,35 |
| Kalk . . . . . | 6,00 | 9,40 | 6,20 | 7,25 |
| Magnesia . . . . . | 1,20 | 0,20 | 1,32 | 0,83 |
| Kali . . . . . | 17,40 | 25,15 | 27,26 | 24,00 |
| Natron . . . . . | 1,00 | 1,10 | 2,10 | 1,00 |
| Eisenoxyd . . . . . | 3,80 | 3,20 | 4,40 | 4,00 |
| Manganoxyd . . . . | 0,05 | Spur | Spur | Spur |
| Kieselsäure . . . . . | 35,25 | 10,00 | 24,80 | 30,25 |
| Kohlensäure u. Verlust . | 10,35 | 8,85 | 8,01 | 9,83. |

Vf. giebt aufserdem noch die Analysen der Erden, in welchen diese Trüffeln gewachsen waren, sowie mehrere von Hervé-Mangon weniger vollständig ausgeführte Analysen von Trüffeln anderer Herkunft. (Cr. **110**. 376—82. [24/2.*].) Sachsse.

**Ad. Chatin**, *Chemische Untersuchung der Trüffeln.* Als Fortsetzung seiner Arbeit, über welche oben referiert wurde, bringt Vf. noch einige weitere Analysen von Trüffeln u. der Erden, in welchen dieselben gewachsen waren: I Trüffeln von Dijon, II von Tullins (Isère):

| | I | II |
|---|---|---|
| Stickstoff . . . . . | 2,08 | 4,10 |
| Organische Substanz . | 20,42 | 18,20 |
| Aschenbestandteile . . | 2,50 | 2,80. |

Die Summen dieser Bestandteile betragen in beiden Fällen ca. 25, die Trüffeln enthielten also 75% W. 100 Teile Asche enthielten:

| | $P_2O_5$ | $SO_3$ | Cl u. J | CaO | MgO | $K_2O$ | $Na_2O$ | $Fe_2O_3$ | MnO | $SiO_2$ | $CO_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I | 18,9 | 2,4 | 0,39 | 7,5 | 0,85 | 23,77 | 0,6 | 7,5 | Spur | 28,05 | 10,04 |
| II | 23,15 | 2,15 | 0,36 | 6,5 | 3,1 | 24,4 | 1,2 | 8,4 | Spur | 23,24 | 7,5. |

An diese Analysen knüpft Vf. ziemlich weitschichtige Betrachtungen, die nichts neues bringen u., aus den mitgeteilten Zahlen sich von selbst verstehend, eigentlich nur eine Umschreibung derselben in Worte bilden. (Cr. **110**. 435—40. [3/3.*].) Sachsse.

**Walter J. Sykes**, *Wachstum der Gerstenpflanze.* Der vorstehende Titel scheint dem Ref. insofern nicht ganz zutreffend, als es sich bei dieser Arbeit nicht speziell um die Gerstenpflanze handelt, sondern um allgemeine Betrachtungen über die Physiologie des Wachstums überhaupt. Es wird die Bildung und Funktion des Chlorophylls, die Entstehung der Assimilate, die Wasserkultur und die Bedeutung der Aschenbestandteile und andere Dinge mehr besprochen, alles nach bekannten Mustern und ohne eigene Versa. (Trans. Lab. Cl. **3**. 44—54. Januar.) Sachsse.

**Pagnoul**, *Einfluſs der Blätter und des Lichtes auf die Entwickelung der Kartoffeln.* Die Stärke der Kartoffeln bildet sich auf Kosten der in den Blättern erzeugten Saccharose. (Cr. **110**. 471—72. [3/3.*].) Sachsse.

**C. Aschoff**, *Über die Bedeutung des Chlors in der Pflanze.* Während man über alle anderen Mineralbestandteile, die in der Pflanze gefunden werden, sich ein

Urteil über Unentbehrlichkeit oder Entbehrlichkeit verschafft hat, sind die Ansichten über das Chlor in dieser Beziehung noch geteilt. Namentlich hat KNOP einer Reihe anderer Forscher gegenüber die Behauptung vertreten, daſs auch der Buchweizen in chlorfreier Lsg. sich ebenso gut, wie im freien Felde entwickeln könne, wobei jedoch KNOP ausdrücklich darauf hinweist, daſs solche Verss. über die Bedeutung des Chlors so lange als unentschieden angesehen werden müſsten, als es nicht gelungen, nicht allein mit chlorfreien Lsgg., sondern auch mit Ausschluſs desjenigen Cl, das an und für sich in den Samen enthalten sei, zu arbeiten. Mit hauptsächlichster Berücksichtigung namentlich der letzteren Forderung behandelt nun Vf. die vorliegende Frage. Es war bei den Kulturen namentlich darauf zu sehen, daſs die Pflanzen zu ihrer Entwickelung in ihren Reservestoffbehältern, Cotyledonen etc., möglichst geringe Spuren von Cl zu ihrer Verfügung haben, und es muſsten deshalb in einem möglichst frühen Stadium des Keimens die genannten Speicher des Cl durch einen operativen Eingriff entfernt werden. Zu Versuchsobjekten wurden Phaseolus multiflorus und vulgaris, sowie Zea Mais gewählt, Pflanzen, von denen durch zahlreiche Verss. schon ermittelt war, daſs sie trotz des Fehlens der Cotyledonen, resp. des Endosperms zu normaler vegetativer Entwickelung gelangen. Der Versuchsplan machte die Anstellung von sechs Versuchsreihen notwendig, und zwar: 1. Pflanzen in Normallsg. ($MgSO_4.7H_2O$, KCl, $Ca(NO_3)_2$, $K_2HPO_4$) mit Beibehaltung der Cotyledonen, 2. in derselben nach Entfernung der Cotyledonen, 3. in chlorfreier Lsg. ($MgSO_4$, $Ca(NO_3)_2$, $K_2HPO_4$) mit Cotyledonen, 4. in derselben ohne Cotyledonen, 5. in destilliertem W. mit und 6. in demselben ohne Cotyledonen. Der Ausfall dieser Kulturen führte nun Vf. zu dem Schlusse, daſs in dem Lebensprozesse von Phaseolus multiflorus und vulgaris dem Chlor eine physiologische Bedeutung nicht abgesprochen werden kann, und daſs das genannte Element in der Reihe der für diese Pflanzen notwendigen Nährstoffe aufzuzählen ist. Weitere ganz ähnliche Verss. mit Zea Mais, bei denen den Samen zum Teil das Endosperm und auch das Scutellum operativ genommen wurde, bestätigten, daſs auch diese Pflanze einen Ausschluſs des Chlors von den für dieselbe nötigen Nährstoffen nicht zuläſst. Alle drei Versuchsobjekte liefern aber den Beweis, daſs dem Chlor eine bestimmte einseitige Funktion nicht zukommt, sondern daſs dasselbe wie der Stickstoff, Kalium, Phosphor, Schwefel u. a. zu denjenigen Elementen gehört, von denen wahrscheinlich ein gewisses Quantum zum Aufbau jeder Zelle notwendig ist. (LJa. **19**. 113—41. Berlin. Pflanzenphysiol. Inst. der landw. Hochschule.) SACHSSE.

**Severin Jolin**, *Alkaliausscheidung der Fleischfresser.* In ähnlicher Weise wie SALKOWSKI für den Pflanzenfresser festgestellt hat, daſs eine Substanz (Taurin), welche im Organismus unter Bildung einer Säure (Schwefelsäure) oxydiert wird, den Tod durch Alkalientziehung herbeiführt, untersucht Vf., ob der Fleischfresser sich nicht nur wie in den Verss. von WALTEN gegen die von auſsen eingeführten, sondern auch gegen die im Organismus entstehenden Säuren dadurch zu schützen vermag, daſs er dieselben durch Ammoniak neutralisiert. Hunde, welche sich im N-Gleichgewichte befanden, wurden mit Benzoësäureanhydrid und Benzylalkohol gefüttert. Im Harne und Kote wurde der N, ferner $NH_3$, K und Na bestimmt. In allen Fällen stieg die $NH_3$-Ausscheidung im Harne unter dem Einflusse der beiden erwähnten Substanzen, welche sicher im Organismus zum gröſsten Teile in Hippursäure übergehen. Die Verss. scheinen noch anzudeuten, daſs ähnlich wie in den Beobachtungen von GÄTGENS bei groſser Säuremenge das verfügbare $NH_3$ im Organismus zur Neutralisation nicht ausreicht, der Körper vielmehr auch geringe Mengen fixer Alkalien abgiebt. (Skand. Arch. f. Physiol. **1**. 442; CPh. 1890. 717. 15/3.) SACHSSE.

**R. Gottlieb**, *Eisenausscheidung durch den Harn.* Dieselbe betrug im Harne des normalen Menschen im Mittel aus je drei Beobachtungen an fünf Versuchspersonen 2,59 mg pro Tag. Eiseneingabe als Ferrum citricum, carbon. sacch., Pillulae

Blandii bewirkte eine vorübergehende Abnahme des Eisens im Harne, welche sich bisher nicht erklären läfst. Dann stieg die Eisenhöhe wieder bis zur Norm, aber nie höher. (Arch. f. exp. Pathol. **26**. 139; CPh. 1890. 718. 15/3.) SACHSSE.

**S. Savitzki**, *Einfluſs des Saccharins auf die Ernährung u. den Stickstoffumsatz.* Nach Ansicht des Vf.'s ist hierüber noch nichts bekannt (vgl. jedoch **90**. I. 601. 602), u. er sucht daher die Lücke auszufüllen. Die Resultate zeigten, daſs bei gesunden Personen sich die N-Aufnahme unter dem Einflusse einer täglichen Gabe von 20 bis 40 cg Saccharin vermehrt, u. daſs der Stickstoffumsatz sich vermindert. Ein schädlicher Einfluſs des Saccharins auf die Verdauung konnte nicht beobachtet werden. (JPCh. [5.] **21**. 327. 15/3.) SACHSSE.

**C. Chabrié** und **L. Lapicque**, *Physiologische Wirkung der selenigen Säure.* Die Verss. zeigten, daſs ein Zusatz von etwas mehr als $^1/_{1000}$ seleniger Säure zu Fleischbrühe die Zers. derselben unter dem Einflusse der gewöhnlichen Mikroben der Luft verhindert. Nach geringeren Zugaben tritt Zers. ein, und die selenige Säure wird reduziert. Auf höhere Tiere äuſsert selenige Säure eine beträchtliche Giftwirkung. Hunde sterben, wenn sie pro kg 3 mg seleniger Säure, genau mit Natron neutralisiert, in wss. Lsg. erhalten haben. Das hauptsächlichste Symptom besteht in der Absonderung einer an der Luft von selbst koagulierenden Fl. durch die Luftröhre. (BPar. [3.] **3**. 246—48. 5/3.) SACHSSE.

## Agrikulturchemie.

**Julius Stoklasa**, *Über die Bedeutung der Phosphorsäure animalischen und mineralischen Ursprungs für die Produktion der Zuckerrübe.* Die Ernteergebnisse waren in beiden Fällen vollkommen gleich, ob mit mineralischem oder animalischem Superphosphat gedüngt wurde. Dadurch ist bewiesen, daſs ein Unterschied zwischen den Superphosphaten verschiedenen Ursprungs nicht besteht. (BöZ. **14**. 137 bis 142. 15/1.) SACHSSE.

**L. Ravel**, *Natürliche und metallurgische Phosphate.* Zum Vergleiche kamen Thomasphosphate und natürliche Phosphate von Cher, der Boden war teils Moorboden, teils ein diluvialer, aus feinem sandigem Material bestehender Boden, welcher ebenfalls reich an organ. Substanzen war. Angebaut wurden Zuckerrüben. Vf. meint, daſs die phosphorsäurehaltigen Schlacken gegenüber den natürlichen Phosphaten stets dann den Vorzug verdienen, wenn der Boden moorig u. sauer oder arm an Calciumcarbonat ist. Die Mengen, in welchen die phosphorhaltigen Düngemittel vorteilhaft anzuwenden sind, dürfen im allgemeinen eine Düngung von 1000 kg pro ha nicht überschreiten. Hierbei ist vorausgesetzt, daſs die betreffenden Phosphate die Phosphorsäure in leicht assimilierbarem Zustande enthalten, wie das in den Schlacken u. den Phosphaten von Cher der Fall ist. Um eine Maximalwirkung der phosphorsäurehaltigen Düngemittel zu erhalten, müssen dieselben in den meisten Fällen mit Stallmist vermischt angewendet werden. (Journal d'agriculture. **2**. 969—73; Bied. **19**. 83—85. Februar.) SACHSSE.

**E. Güntz**, *Wert der Phosphorsäure des Thomasschlackenmehles.* Als Versuchspflanze diente die weiſsfleischige, sächsische Zwiebelkartoffel. Die Verss. wurden auf $^1/_4$ ha groſsen Parzellen ausgeführt, von welchen jede 12,5 Pfd. N in Form von Chilesalpeter u. drei von den vier Parzellen auſserdem noch 25 Pfd. Phosphorsäure als Spodium-Superphosphat, Thomasschlacke, oder als stark entleimtes Knochenmehl erhielten, während die vierte Parzelle phosphorsäurefrei blieb. Die mit Thomasschlacke gedüngte Parzelle hatte den höchsten Ertrag geliefert. Ihr folgte die mit stark entleimtem Knochenmehl u. dieser die mit l. Phosphorsäure gedüngte Parzelle.

Die Parzelle, welche nur Stickstoff erhalten hatte, ergab den niedrigsten Betrag. (Bied. **19**. 86—87. Februar.) SACHSSE.

**Ulbricht**, *Einfluſs des Feinheitsgrades des Thomasphosphatmehles auf den Wirkungswert bei Gerste.* Die Verss. zeigen diese Thatsache aufs neue. Beachtenswert ist ferner die Beobachtung, daſs es möglich ist, in thätigen Böden u. unter Verhältnissen, unter denen die Thomasschlacke rasch u. möglichst vollständig aufgeschlossen wird, die Phosphorsäure der Superphosphate durch die doppelte Menge Phosphorsäure in an Feinmehl reichem Thomasmehl zu ersetzen. (Bied. **19**. 92—95. Februar.) SACHSSE.

**Berthelot**, *Über Methangärung.* (An. [6.] **19**. 513—15. — C. **90**. I. 184.) ARENDT.

**M. Fleischer**, *Beiträge zur Frage der Düngung auf Grund der Bodenanalyse.* Vf. macht einige Bemerkungen gegen BAUER (**90**. I. 222), welcher behauptet hat, daſs die Analysen der Moorversuchsstation auf das Volumgewicht der lufttrockenen Substanz des Bodens berechnet werden. Vf. erwidert darauf, daſs die bei Bodenanalysen gefundenen Gehaltszahlen stets in Prozenten des Bodentrockengewichtes angedrückt werden. (ChZ. **14**. 100. 22/1.) SACHSSE.

**P. Pichard**, *Einfluſs des Gipses und Thones auf die Konservierung, Nitrifikation und Fixierung des Stickstoffes im Erdboden.* In reinen Sandböden, welchen organischer N in Form von Ölkuchen beigemengt war, war der N-Verlust ein sehr beträchtlicher. Gips in einer Menge von 5 g pro Kilogramm zugefügt, drückte den Verlust herab. Zu groſse Trockenheit des Erdbodens hemmt die Nitrifikation. Der Gips wirkt nicht nur erhaltend auf den Stickstoffvorrat des Erdbodens durch Bindung von Ammoniak, sondern Vf. legt ihm auch noch eine Wirkung bei der Nitrifikation bei. Kochsalz wirkt in geringeren Mengen nicht schädlich auf die Nitrifikation bei Ggw. von Gips. In gröſseren Mengen muſs es seiner fäulniswidrigen Eigenschaften wegen hindernd wirken. Thon, welcher den Sandböden zugemischt wurde, drückte deutlich den N-Verlust unter Vermehrung des Ammoniaks herab, ohne eine solche der Salpetersäure; für sich scheint er der Nitrifikation eher schädlich als nützlich zu sein. Das Zumischen von Gips zu Sandböden, welche in wechselndem Verhältnis mit Thon vermischt waren, hatte den Erfolg, die N-Verluste zu vermindern. Thon und Gips wirken vereinigt aber nicht nur N-erhaltend, sondern auch N-fixierend. In dem einen der Sande mit 40% Thon betrug den N-Gewinn pro Kilogramm 0,293 g oder 28,53% des Anfangsstickstoffes. (Journ. d'agricult. pratique. **2**. 373—75. 12/9. 89; BIED. **19**. 16—17. Januar.) SACHSSE.

**M. Fleischer**, *Kalidüngung auf Moorboden.* Es ist ein Verdienst H. RIMPAU's, die treffliche Wirkung der Staſsfurter Kalisalze auf Niederungsmoor nachgewiesen und eine systematische Kalidüngung auf seinen Moordämmen eingeführt zu haben. Daſs die Kalisalze, welche auf anderen Böden so oft versagt haben, auf dem Moore eine so günstige Wirkung ausüben, kann nicht wundern, wenn man die Kaliarmut der Moorböden ins Auge faſst. Zum Beleg für die erstaunlichen Leistungen des Kali auf Moorboden führt Vf. folgende Zahlen an. Auf Moortorfboden, welcher in früherer Zeit gebrannt, dann wieder mit Haide bewachsen, dann gekalkt und auſserdem mit $P_2O_5$ und N gedüngt war, wurden z. B. erzielt in Zentnern pro Morgen:

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ohne Kalidüngung . . | 42 | 41 | 58 | 49 | 54 | 41 | 43 | 55 |
| Mit Kalidüngung . . . | 104 | 68 | 121 | 72 | 128 | 72 | 122 | 107 |
| Mehrertrag durch diese . | 62 | 27 | 63 | 23 | 74 | 31 | 79 | 52. |

Aber selbst bei den durch lange Stallmistkultur mit Kali angereicherten Hochmoorböden, worauf z. B. auch ohne Kali pro Morgen 169 Ztr. Kartoffeln geerntet wurden, brachte die Kalizufuhr noch einen Mehrertrag von 26 Ztr. Soll das Kali zur Wirkung kommen, so darf bei Niederungsmoor in den meisten Fällen die Phosphorsäure, bei Hochmoor Kalk, Phosphorsäure und bei vielen Früchten der N im

Dünger nicht fehlen. Es wurden, als Beispiel für den letzteren Punkt, pro Hektar in Kilogrammen geerntet bei Kalk-, Phosphorsäure-, Kalidüngung auf Hochmoorboden:

| | an Kartoffeln | Roggen | | Hafer | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Korn | Stroh | Korn | Stroh |
| Ohne Stickstoff . . . . | 9025 | 1000 | 2695 | 700 | 1900 |
| Mit Stickstoff . . . . . | 22194 | 1600 | 3300 | 1417 | 2850 |
| Mehrertrag durch diesen . | 13174 | 600 | 605 | 717 | 950. |

Ist dagegen der Körnerfrucht eine Papilionacee vorausgegangen, so genügt neben Kalk und Phosphorsäure nicht selten schon die bloſse Kalizufuhr, um die höchsten Erträge hervorzubringen. Die Notwendigkeit, den Moorwiesen gröſsere Kalimengen im Dünger zuzuführen, liegt bei der Kaliarmut der Moore auf der Hand. Weit geringer ist das Phosphorsäurebedürfnis. Auch auf den an Phosphorsäure nicht besonders reichen Moorböden enthält die Kulturschicht immer noch weit mehr Phosphorsäure als Kali. In manchen Fällen kann sich die Düngung einzig und allein auf die Zufuhr von Kali beschränken. Es finden sich nicht selten Wiesenmoore, welche an Phosphorsäure auſserordentlich reich sind. Dieselben lassen sich oft schon äuſserlich daran erkennen, daſs der Maulwurf rötlichen, stark mit Raseneisenerde durchsetzten Boden aufwirft. (Bied. **19**. 18—21. Januar.) Sachsse.

**Th. Schloesing**, *Absorption des atmosphärischen Ammoniaks durch die Ackererde.* Vf. hat seine früheren Unterss. (vgl. **76**. 481) fortgesetzt. Die einfache Methode, um zu bestimmen, wieviel Ammoniak die Erde aus der Luft absorbiert, besteht darin, daſs man in derselben den N in seinen verschiedenen Formen bestimmt, dann die Erde der Luft aussetzt u. nach einiger Zeit diese Bestimmungen wiederholt. Dabei muſs freilich die betr. Erde mit einem Gewebe bedeckt sein, um sie vor Verunreinigungen durch Vögel, Insekten etc. zu schützen, und hieraus entspringt eine Schwierigkeit, denn die geringste Bedeckung auch mit einem leichten Gewebe verhindert z. B. bei einer Säure fast vollständig die Absorption des Ammoniaks. Man muſs also die Luft durch das schützende Gewebe hindurch saugen, was Vf. in der Weise ausführte, daſs er die Gefäſse mit den Erden in einen Kanal setzte, durch welchen ein Luftstrom gesaugt werden konnte, welcher vor seinem Eintritt ein feines Metallgewebe passieren muſste. Obgleich hierdurch der Luftstrom von gröberen Teilchen befreit wird, so setzt derselbe dennoch Staub ab, der in Rechnung gezogen werden muſs. Zu diesem Zwecke enthielt der Kanal noch ein leeres Gefäſs, in welchem sich ebensowohl wie in den mit Erde gefüllten Gefäſsen Staub absetzen muſste, dessen Stickstoff bestimmt und in Abzug gebracht wurde. In bezug auf alle sonstigen Bedingungen sind die Erden in dem Kanal ebenso gestellt wie an freier Luft, indessen ist dies mit bezug auf die Luftbewegung nicht der Fall. Um hier zu einer Korrektion zu gelangen, benutzt Vf. zwei Gefäſse mit angesäuertem W., von welchen er das eine mit in den Kanal setzt, während er das andere in freier Luft läſst. In dem Verhältnis des in dem einen und dem anderen Gefäſse absorbierten Stickstoff rechnet Vf. auch die N-Gewinne der Erden um. Zu den Verss. wurden übrigens Erden benutzt, in welchen nach den Resultaten früherer Unterss. eine Fixierung von freiem N nicht stattfand. Nach Ausführung dieser Korrektionen und nach Umrechnung der Resultate auf die Oberfläche eines ha ergaben sich für die fünf untersuchten Erden Stickstoffgewinne von 15,3, 23,6, 50,1, 22,4 u. 20,5 kg. Sämtliche Erden waren kalkfrei; in einer folgenden Arbeit (s. nachst. Ref.) wird Vf. zeigen, daſs die Ggw. dieser Substanz die Absorption des atmosphärischen Ammoniaks keineswegs verhindert. (Cr. **110**. 429—34. [3/3.*].) Sachsse.

**Th. Schloesing**, *Absorption des atmosphärischen Ammoniaks durch die Ackererden.* Vf. hat seine früheren Unterss. (s. vorst. Ref.) fortgesetzt und zeigt nunmehr, daſs auch die kalkhaltige, nackte, saure oder neutrale, trockene oder feuchte Ackererde Ammoniak aus der Atmosphäre absorbiert. Die auf diese Weise von der Erde

gewonnenen N-Mengen sind zu bedeutend, um vernachlässigt werden zu können. Der Unterschied zwischen der Tension des Ammoniaks in der Erde und in der Atmosphäre ist hierbei ausschlaggebend, und die Absorption wird daher am größten, wenn die Tension in der Erde gleich Null wird. Diese Bedingung wird erfüllt, wenn die Erde feucht ist, und das Ammoniak in derselben in dem Maße durch Nitrifikation verschwindet, wie es absorbiert wird. Ist die Erde trocken, so hört die Nitrifikation auf, der größere Teil des absorbierten Ammoniaks bleibt darin als solches erhalten und bewirkt ein fortdauerndes Anwachsen der Tension, die Absorption vermindert sich daher. Die Absorption hängt wesentlich von dem Luftwechsel an der Erdoberfläche ab. Es ist daher in dieser Beziehung nicht gleichgiltig, ob die Oberfläche eines Feldes rein und nackt oder bedeckt mit Ernteresten und einer spontanen Vegetation ist. (Cr. **110**. 499—504. [10/3.*].) SACHSSE.

**Berthelot**, *Untersuchungen über die Fixierung des Stickstoffes durch die Ackererden, Einfluß der Elektrizität.* (An. [6.] **19**. 434—92; C. **89**. II. 564.) ARENDT.

**Berthelot**, *Über die Bildung von Ammoniak und flüchtigen Stickstoffverbindungen auf Kosten der Ackererde und der Pflanzen.* (An. [6.] **19**. 492—500; C. **89**. II. 771.) ARENDT.

**Percy F. Frankland** und **Grace C. Frankland**. *Nitrifikationsprozeß und sein spez. Ferment.* Vff. riefen die Nitrifikation in einer ammoniakalischen Lsg. durch eine geringe Menge Gartenerde hervor und impften mit dieser zunächst erhaltenen Lsg. noch successive 24 weitere Lsgg. Von den letzten Kulturen wurden Gelatineplatten infiziert, und die hier sich entwickelnden Organismen in ammoniakalische Lsg. zurückgebracht, doch blieb nunmehr das Nitrifikationsvermögen aus. Es wurden nunmehr Verss. gemacht, die Organismen nach der Verdünnungsmethode zu isolieren, und es gelang, zwei Organismen zu erhalten, welche als Bacillococcen bezeichnet werden, von denen der eine auf Gelatine wuchs, aber nicht nitrifizierte, während der andere nicht wuchs und Nitrifikationsvermögen besaß. Letzterer vermehrt sich dagegen auf Fleischbrühe u. behält auch, von da in ammoniakalische Lsg. übertragen, sein Nitrifikationsvermögen bei. Mit diesem Wechsel des Nährstoffsubstrates geht auch eine geringe Formveränderung einher, doch wird die ursprüngliche Bacillococcenform nach Übertragung in die ammoniakalische Lsg. wieder erlangt. Es gelang auch, langsames Wachstum auf Peptongelatine zu erhalten, nachdem der Organismus erst auf Fleischbrühe kultiviert worden war. (ChN. **61**. 135. 21/3.) SACHSSE.

**R. Warington**, *Isolierung des Nitrifikationsfermentes.* Vf. ist in der Lage, nach seinen eigenen Verss. die Resultate von FRANKLAND (s. o.) bestätigen zu können, namentlich auch was die Unfähigkeit des Nitrifikationsfermentes anlangt, auf Gelatine weiter zu wachsen. Weitere Mitteilungen über diesen Gegenstand werden in Aussicht gestellt. (ChN. **61**. 135—36. 2/3.) SACHSSE.

**A. Petermann**, *Gehalt verschiedener Kartoffelsorten an Stärkemehl.* Vf. hat im Ganzen 310 Kartoffelsorten, welche in Belgien gezogen waren, auf ihren Stärkemehlgehalt untersucht und giebt seine Resultate in zahlreichen Tabellen, die auch Angaben über die Düngung und die Natur des Bodens enthalten. Minimum der Stärke 9,8%, Maximum 24%, Mittel aller Proben 15,2%. (Bull. de la Station Agronomique. Gembloux. Nr. 46. 1—27.) SACHSSE.

**Ulbricht**, *Über den Gehalt verschiedener Futterstoffe an Senföl liefernden Substanzen und die Einwirkung des letzteren auf den tierischen Körper.* Vf. ermittelte die Menge Senföl, welche verschiedene in den Ölfabriken verwendete in- und ausländischen Saatwaren aus dem in ihnen enthaltenen myronsaurem Kalium und Myrosin entwickeln. Es ergaben in Prozenten:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Indischer Rübsen aus Hamburg | 0,073 | Awöhl | 0,059 |
| „ Raps „ | 0,154 | Winterrübsen | 0,032 |
| „ „ Stettin | 0,094 | Sommerrübsen | 0,074 |
| „ Senf (gelbsamig) | 0,453 | Desgl. durch Hedrich verunreinigt | 0,071 |
| „ „ (2. Sendung) | 0,443 | Chinesischer Ölrettig | 0,089 |
| „ „ (3. Sendung) | 0,571 | Ackersenf (Sinapis arvensis) | 0,00 |
| Holsteiner Winterraps | 0,048 | Schwarzer Senf 1. Sendung | 1,026 |
| Holländischer Winterraps | 0,114 | „ 2. „ | 0,803 |
| Böhmischer Winterraps | 0,116 | „ 3. „ | 0,970 |
| Sommerraps | 0,060 | Weifser Senf | 0,049 |

Das, was im Vorstehenden als Senföl bezeichnet ist, war thatsächlich nicht immer echtes Senföl, sondern mehrfach ein flüchtiger, ölartiger, schwefelhaltiger Körper, der sich chemisch dem Senföl ähnlich verhielt. Üble Folgen der Senföl liefernden Ölsamen wurden bei Fütterungsversuchen derselben mit Schafen u. Rindvieh nicht beobachtet. (Bied. **19**. 53—56. Januar.) SACHSSE.

**Emmerling** und **Loges**. *Untersuchung einer Reihe von Grasarten in Bezug auf ihre chemische Zusammensetzung und die Verdaulichkeit des Proteïns.* Die Analysen ergaben für vorzügliche Gräser folgende Zus.:

| | W. | Reinproteïn | Fett | Kohlehydr. | Rohfaser | Asche | Verdauungskoeffizient d. Proteïns |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Max. | 14,30% | 7,20% | 2,27% | 40,18% | 39,29% | 8,92% | 72,3 % |
| Mittel | 14,30 „ | 5,38 „ | 1,45 „ | 36,77 „ | 32,66 „ | 7,05 „ | 60,06 „ |
| Min. | 14,30 „ | 3,70 „ | 1,08 „ | 29,61 „ | 25,63 „ | 6,02 „ | 44,2 „ |
| Gute Gräser und solche von mittlerem Futterwert enthielten: | | | | | | | |
| Max. | 14,30 „ | 7,18 „ | 1,69 „ | 44,28 „ | 34,07 „ | 17,78 „ | 65,9 „ |
| Mittel | 14,30 „ | 5,79 „ | 1,29 „ | 37,28 „ | 30,09 „ | 9,16 „ | 58,84 „ |
| Min. | 14,30 „ | 4,23 „ | 0,97 „ | 29,49 „ | 25,63 „ | 6,20 „ | 53,70 „ |

(Sep. Landw. Wochenbl. Schlesw.-Holst. 1889. Nr. 38; MZ. **18**. 1002—3. 18/12. 89.) PR.

**Heinrich**, *Die Ranzigkeit des Fettes in den käuflichen Futterstoffen.* Dieselbe wurde, wie folgt gefunden:

| | Zahl d. unters. Proben | ccm $^1/_{10}$ Norm.-Alkali im Mittel | gebr. für 1 g Fett Schwankungen |
|---|---|---|---|
| Baumwollsaatkuchen | 22 | 6,8 | 3,6—13,5 |
| „ mehl | 122 | 7,7 | 1,9—27,4 |
| Bierträber | 6 | 19,1 | 15,4—25,9 |
| Kokoskuchen | 70 | 33,9 | 2,4—77,3 |
| „ -mehl | 4 | 50,9 | 42,6—58,1 |
| Erdnufskuchen | 195 | 40,3 | 8,1—69,1 |
| „ -mehl | 166 | 45,5 | 12,6—70,8 |
| „ -schrot | 12 | 50,4 | 34,2—60,9 |
| Fleischmehl | 4 | 37,6 | 16,7—57,3 |
| Kleie Roggen | 3 | 28,0 | 20,5—39,0 |
| Kleie Weizen | 9 | 28,1 | 15,6—33,6 |
| Leinkuchen | 21 | 5,0 | 3,1— 9,0 |
| Malzkeime | 4 | 27,9 | 18,9—32,6 |
| Palmkuchen | 14 | 15,0 | 7,4—21,1 |
| Palmkernschrot | 5 | 14,2 | 10,1—18,7 |
| Rapskuchen | 24 | 8,0 | 3,4—39,6 |
| „ -mehl | 3 | 27,6 | 3,3—50,9 |
| Reisfuttermehl | 45 | 42,3 | 11,0—57,5 |

| | Zahl d. unters. Proben | ccm $^1/_{10}$ Norm.-Alkali im Mittel | gebr. für 1 g Fett Schwankungen |
|---|---|---|---|
| Sesamkuchen . . . . . | 17 | 48,7 | 20,5—62,5 |
| „ -mehl . . . . | 3 | 54,1 | 51,2—57,8 |
| Sonnenblumensaatkuchen . . | 6 | 4,0 | 3,2— 5,3 |
| „ -mehl | 2 | 10,1 | 3,4—16,9. |

Das Fett von Kokos-, Erdnufs- und Sesamkuchen, sowie von Reisfuttermehl wird demnach leicht und stark ranzig. Die in Mehlform in den Handel gebrachten Ölkuchen enthalten durchgehends ein ranzigeres Fett, als die ganzen Kuchen des Handels. Vielleicht werden nur die geringeren Sorten Ölkuchen als Mehl in den Handel gebracht, um hierdurch ihre geringeren Eigenschaften zu verdecken. (Landw. An. des Mecklenb. patriot. Ver. 1890. 31/1.; MZ. **19**. 134—35. 12/2.) PROSKAUER.

**Zacransky-Mach**, *Malzkeimanalysen.* Drei Sorten Münchener Malzkeime enthielten:

| | a. | b. | c. |
|---|---|---|---|
| W. . . . . | 12,31 | 6,63 | 8,84% |
| Asche . . . . . | 5,65 | 6,63 | 5,50 „ |
| N-haltige Stoffe . . . . . | 20,42 | 29,26 | 21,96 „ |
| Rohfett . . . . . | 1,93 | 1,47 | — |
| N-freie Extraktstoffe . . . | 46,40 | 44,81 | — |
| Aschefreie Holzfaser . . . | 13,48 | 11,20 | — |

Probe c war augenscheinlich stark mit Kehricht und Ausputz vermischt. Von Malzkeimen waren 13% des Ganzen Staub und aufserdem Malzkörner. Bei Unters. des Staubes und der körnerfreien Keime wurde gefunden:

| | Staub | Malzkeime ohne Körner |
|---|---|---|
| W. . . . . | 9,25% | 9,34% |
| Asche . . . . . | 10,90 „ | 6,66 „ |
| N-haltige Stoffe . . . | 18,64 „ | 15,99 „ |
| Rohfett . . . . . | 3,33 „ | 2,86 „ |
| N-freie Extraktstoffe . . | 43,87 „ | 43,91 „ |
| Aschefreie Holzfaser . . | 14,01 „ | 21,15 „ |

(VNa. **4**. 346—47.) PROSKAUER.

## Technische Chemie.

**J. B. Readman**, *Bericht über die Fabrikation des Phosphors.* Nach einer historischen Übersicht giebt Vf. eine Beschreibung der Rohmaterialien (Phosphate), der Darstellung von Phosphorsäure aus Kalkphosphaten und $H_2SO_4$ und der dazu gehörigen Apparate, der Konzentrierung der Phosphorsäure und deren Mischung mit Kohle, der Phosphorretorten und Öfen, sowie der Destillation und Kondensation und der Reinigung und der Aufbewahrung des Phosphors. (JSI. **9**. 163—65; Glasgow and Scottish Section. Edinburgh. [4/2.*].) BODLÄNDER.

**John Morrison**, *Persönliche Erinnerungen an den Bachetprozefs.* Ende des vorigen Jahrhunderts wurde in Schottland Ätznatron durch Erhitzung von Bleiglätte mit Chlornatriumlösung nach der Gleichung bereitet:

$$2NaCl + 2PbO + H_2O = 2NaHO + PbOPbCl_2.$$

In den Jahren 1869—1871 wurden in denselben Werken Versuche mit einem von BACHET angegebenen Verfahren angestellt, das auf der nämlichen Umsetzung beruhte und wobei das Bleichlorid durch Erhitzung mit Kalkwasser regeneriert wurde. Die Versuche führten zu negativen Ergebnissen, weil zu grofse Mengen Wasser verbraucht wurden, weil die Umsetzung keine vollständige war, weil das durch Auskrystallisieren

wieder gewonnene Chlornatrium zu grofse Mengen Ätznatron enthielt, weil ein Teil der Bleiglätte in Lsg. ging und nur durch Zufügung von $Na_2S$ als PbS wiedergewonnen werden konnte und aus vielen anderen die Fabrikation verteuernden Gründen. Eine Tonne 70%ig. Ätznatrons kostete, nach diesem Verfahren bereitet, mehr als 16 Pfd. Sterl., während der Verkaufspreis nur etwa 12 Pfd. Sterl. betrug. (JSI. **9**. 160—62; Newcastle Section. [6/3.*].) BODLÄNDER.

**V. Wartha**, *Über Avanturinglasuren*. Unter dem Namen „*Potterie de Rookwood*" hatte die Firma DAVIS CALLAMORE & Co., New-York, auf der Pariser Weltausstellung Thonwaren ausgestellt, zu deren Dekorierung zum ersten Male wirkliche Avanturinglasur gedient hatte. 1849 hatte WICHTER bereits den Vorschlag gemacht, eine Chromavanturinglasur für Porzellan durch Zusammenschmelzen von Kaolin, Gips, Sand, Porzellanscherben, chromsaurem Blei und Eisenoxyd zu bereiten, die kaum Eingang in die Praxis gefunden haben dürfte. Die amerikanischen Fayencen waren mit einer dunkel goldgelben bis honigbraunen, stark glänzenden Glasur bedeckt, die einen goldig flimmernden Lüster von grofser Schönheit zeigten; manche Stücke waren stellenweise fast schwarz oder schwarzgrün, entfernt an gewisse oxydierte Broncegefäfse erinnernd. Die Glasur hatte etwas Haarrisse u. zeigte stellenweise flimmernde Krystallblättchen von meist einfachen hexagonalen Blättchen oder schönen Gruppen derselben. Vf. suchte, auf synthetischem Wege zu diesen Glasuren zu gelangen, und schmolz zuerst Borax mit rotem Kolkothar zusammen. Er erhielt in dünner Schicht fast orangegelbe Gläser, aus welchen beim Erkalten die an der amerikanischen Glasur beobachteten hexagonalen Blättchen herauskrystallisierten. Diese Blättchen erwiesen sich als reines krystallisiertes Eisenoxyd (Hämatit), das natürlich als Eisenglimmer oder Eisenrahm vorkommt. Durch verschiedene Tiefe, in welcher die Blättchen liegen, und durch verschiedene Lage zum Beobachter wird das eigenartige farbenprächtige Flimmern erzeugt. Durch Auskochen des Boraxglases mit verd. $H_2SO_4$ bleiben die Blättchen als rubinrote Täfelchen unl. zurück. Auch Uranoxydoxydul kann man auf diese Weise als mehr goldgelbe Kryställchen erhalten, nur verträgt der Borax ungleich viel mehr Uran als Eisen, und mufs man verhältnismäfsig viel Oxyd auflösen, damit ein Teil beim Erkalten auskrystallisiert. H. SEGER hatte früher darauf hingewiesen, dafs farbige Glasurfritten, welche etwa 15% färbende Metalloxyde enthalten — die uranhaltigen sogar 23,7% — als farbige Glasuren für sich nicht zu verwenden wären, weil sie beim Aufschmelzen Ausscheidungen mit metallischem Reflex der Oberfläche zeigten.

Vf. studierte weiterhin das Verhalten boraxhaltiger Glasuren gegenüber Eisenoxyd und verwendete die von SEGER mit GV. bezeichnete Glasur (101,0 $KNO_3$, 50,0 Marmor, 98,5 $BaCO_3$, 191,0 kryst. Borax, 24,8 kryst. Borsäure, 288,0 Quarzsand), zu der Vf. steigende Mengen $Fe_2O_3$ setzte. Um schönen Goldflimmer zu erhalten, mufste die Schmelztemperatur auf 59—60 Grade des optischen Pyrometers von MESURÉ und NOUEL gesteigert werden.

Zur praktischen Ausführung kann man den Gegenstand stellenweise mit Eisenoxyd oder Uranoxyd engobieren und dann mit mehr oder weniger gefärbter Boraxglasur begiefsen, um stellenweise schönen Goldflimmer zu bekommen, oder man kann mit Oxyd übersättigter Glasur die ganze Fläche gleichmäfsig überziehen, um dadurch sehr schöne, durch reduzierendes Brennen noch zu variierende Effekte zu erzielen. — Vf. hatte schon früher versucht, aus magnetithaltigen, aus vulkanischen Gesteinen erschmolzenen, vollständig klaren, durchsichtigen Gläsern den darin gelösten Magnetit wieder zum Krystallisieren zu bringen (durch stundenlange Erhaltung bei einer dem F. der M. nahe liegenden Temperatur), und glaubt, dafs die gewonnene schwarze, oft schönen Lüster zeigende Glasur der antiken griechischen Vasen auf ähnliche Weise erzeugt wurde, da dieselbe u. M. sich als aus klarem, durchsichtigem, mit ausgeschiedenem Magnetit ganz durchsetztem Glase bestehend erwies. (ChZ. **14**. 346—47.) HEFELM.

**Rich. Müller**, *Zur Frage der Flugstaubgewinnung*. Vf. bespricht die Methoden

einer rationellen Erhaltung der durch den Flugstaub bei der Verhüttung mit fortgerissenen Metallteilchen. Vf. fordert von einer zweckmäfsigen Anlage: 1) die Bildung von möglichst wenig Flugstaub, 2) die Rückgewinnung von möglichst viel Flugstaub, ohne dafs der Zug des Ofens erheblich gehemmt wird (durch öfteres Umkehren des Gasstromes) und ohne zu grofse Ausdehnung der Gaskanäle. Da die Flugstaubablagerung proportional der vorhandenen Fläche stattfindet, so betrachtet Vf. das Verfahren von FREUDENBERG, nach welchem in die Gaskanäle 10—15 eiserne Bleche in der Richtung des Gasstromes eingehängt werden, für das rationellste, für kleinere Anlagen sogar als das einzig brauchbare Verfahren. Je gröfser die zur Verfügung stehende Zugkraft ist, um so mehr Bleche können eingeschaltet werden, wodurch sich einesteils möglichst wenig Flugstaub bildet und anderenteils der gröfstmögliche Betrag davon zurückgewonnen wird. Sehr h. Abgase sind energisch abzukühlen, da sonst die Bleche verbrennen. (ChZ. 14. 235—37.) HEFELMANN.

**Foehr**, *Anwendung des Flufsspates in der Metallurgie.* Nachdem noch im Anfange dieses Jahrhunderts der Flufsspat als fast unumgänglich notwendiger Schmelzzuschlag gegolten hatte, verlor derselbe später mit der Verbesserung der Hüttentechnik an Bedeutung, da er nunmehr durch den viel billigeren Kalkstein ersetzt werden konnte. In den letzten Jahren beginnt indes die Anwendung des Flufsspates auf fast allen Gebieten der Metallurgie wieder zuzunehmen. Besonders auffallend ist in der Praxis die Brennmaterialersparnis bei Anwendung von Flufsspat, wofür noch eine ausreichende Erklärung fehlt. Fluor scheint überhaupt in kleinen Mengen eine wichtige, bis jetzt noch ganz ungeklärte Rolle zu spielen. Merkwürdigerweise ist von dem neuerlichen nicht unbedeutenden Verbrauche von Flufsspat auf Hüttenwerken wenig in die Öffentlichkeit gedrungen. Man scheint diesen Zuschlag als Geheimmittel zu betrachten, so dafs die Anführung der Verwendung auf den einzelnen Gebieten der Metallurgie von Interesse scheint.

*Metallurgie des Eisens.* Bei der Darstellung des gewöhnlichen grauen u. weifsen Roheisens findet der Flufsspat so gut wie gar keine Anwendung. Dagegen hat er sich als rasch u. energisch wirkendes Lösemittel bei Hohofenversetzungen bewährt. Gewöhnlich wird er in diesem Falle durch die Düsen in Pulverform eingeblasen. Eine wichtige, aber ängstlich geheimgehaltene Rolle spielt der Flufsspat bei der Siliciumeisendarstellung. Unter der Bezeichnung Ferrosilicium kommt namentlich aus Oberschlesien ein Eisen mit ca. 10% Si in den Handel, welches aus kieselhaltigen Eisenerzen in jedem Hohofen erschmolzen werden kann. Es bedarf dazu nur einer stark basischen Schlacke und eines Zuschlages von Flufsspat, welcher die Reduktion von Si ungemein begünstigt. Jedenfalls bildet sich $SiF_4$, welches durch den H-Gehalt der Hohofengase, möglicherweise auch direkt durch den Koks zu Si reduziert wird. Aus demselben Grunde, reichliche Si-Reduktion, wird durch einen Flufsspatzuschlag der Frischgang eines Hohofens sehr bald in Gargang verwandelt. Es ist nicht unmöglich, dafs sich bei der enormen Steigerung der Kokspreise der Flufsspat in der Giefsereiroheisendarstellung als brennstoffersparender Zuschlag wieder einbürgert, zumal da auch der kleinste Zusatz zur Beschickung sofort das Ausbringen an Nr. 1 (tiefgraue, grofsgraphitische Masseln) steigert. Die Eigenschaft des Flufsspates, die Reduktion der verschiedensten Körper zu erleichtern, macht ihn zu einem schätzbaren Zuschlage bei der Spiegeleisenbereitung. Fast unentbehrlich scheint eine höchst basische fluorreiche Schlacke, wenn es sich um die Erzeugung reicher Ferromangane im Hohofen handelt.

Die Eigenschaft des Flufsspates, den Phosphor in die basische Schlacke zu führen, hat nie besondere Wichtigkeit für die Roheisentechnik gehabt, dagegen spielt sie bei der Entphosphorung des Roheisens im basisch gefütterten Cupolofen nach dem Verfahren von KRUPP und neuerdings von ROLLET eine beachtenswerte Rolle. Auch beim Thomasprozesse und selbst in der Bessemerbirne soll neuerdings ein kleiner

Zuschlag von Flufsspat gegeben werden. Ebenso soll beim Puddeln, dem Martinprozefs u. den verschiedenen Stahlerzeugungsmethoden Flufsspat teilweise als schlackenbildender Zuschlag gegeben werden. Man will hierbei Brennmaterial sparen und zugleich das Ausbringen erhöhen. Anders ist es beim Giefsereibetriebe. Hier ist allenthalben der Flufsspat durch den viel billigeren Kalkstein verdrängt worden. Der geringe Kalksteinzuschlag beim Cupolofenbetriebe dient nur dazu, die Asche des Brennmateriales, den den Masseln anhängenden Sand etc. zu verschlacken, irgend eine chemische Wirkung auf das umzuschmelzende Roheisen wird nicht beabsichtigt. Ein Flufsspatzuschlag wirkt jedoch sehr merklich auf das Eisen, es wird nicht leicht meliert oder gar weifs, so dafs man mit Flufsspat geringere Marken Roheisen und einen höheren Prozentsatz Bruch verschmelzen kann, als ohne diesen. Ein Kalksteinzuschlag begünstigt die Neigung des Si-Gehaltes, zu verschlacken. Der Flufsspat dagegen erhält durch seine der Reduktion günstigen Eigenschaften das Si in der Legierung und so den Gufs grau und weich. Ein Zuviel an Flufsspat schadet mehr, als er nützt, jedenfalls weil dadurch auch der Mn-Gehalt des Roheisens vor dem Verschlacken geschützt wird. Durch seine Mn schützenden Eigenschaften müfste der Flufsspat eigentlich bei Hartgufs ganz unentbehrlich sein. Das scheint jedoch nicht der Fall zu sein, wahrscheinlich ist dabei seine Si reduzierende Eigenschaft sehr störend, jedenfalls müfste man im basischen Ofen oder wenigstens möglichst kalt schmelzen.

Für ganz reine Qualitätseisensorten, wie z. B. das schwedische Holzkohleneisen und entsprechende deutsche Marken, ist Flufsspat beinahe unentbehrlich. Man schm. mit verhältnismäfsig saurer Schlacke u. führt dadurch die geringen Mengen Phosphor und Schwefel, welche die an sich reinen Materialien noch halten, fast vollständig in die Schlacke. (ChZ. **14**. 253—54. 22/2.) SACHSSE.

**Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft zu Berlin**, *Verwendung des Aluminiums und des Ferroaluminiums im Eisenhüttengewerbe.* Al findet erst in neuester Zeit praktische Verwendung in der Eisenindustrie und zwar zur Erzeugung eines blasenfreien Gufsstahls und zur Verwendung des Schmiedeeisens an Stelle des Gufseisens. Der Preis des Al in Blöcken von etwa 1 kg stellt sich: Ia 27,60 Mk.; IIa 23,00 Mk. pro Kilogramm; im Jahre 1855 kostete 1 kg Al noch etwa 1000 Mk., 1856 etwa 300 Mk., 1857 nur 240 Mk. und 1862 sank der Preis bereits auf etwa 100 Mk. Nach den Angaben der Firma ergeben sich aus einem Al-Zusatz zum Fe nachstehende Vorteile: 1) Derselbe erhöht die Festigkeit gegen Zug und Druck und erweitert die Elastizitätsgrenze (besonders die höheren Zusätze von 1—3%). 2) Der Gufs wird völlig dicht u. blasenfrei, weil sich an Stelle von CO-Gas bei C-Zusatz festes $Al_2O_3$ bildet. Die Formen müssen völlig trocken sein; denn Al zers. $H_2O$-Dampf unter Entwicklung von H. 3) Die Zers. von FeO durch Al macht das Metall dünnflüssiger. Al wirkt kräftiger und reinigender als Mn oder Si. 4) Beim Zusammentreffen von Al mit Fe in hoher Temperatur findet eine Umlagerung der Moleküle statt, bei der soviel latente Wärme frei wird, dafs Fe sehr dünnflüssig wird und dann die feinsten Kanäle der Form gut ausfüllt. 5) Al verdrängt C aus seiner Leg. in Fe und verwandelt denselben in Graphit, proportional der Temperaturabnahme und der Menge des zugefügten Al. Al-Zusatz macht O-armes aber C-reiches Fe dickflüssiger, O-reiches aber C-armes Fe dagegen dünnflüssiger. 6) Al verringert das Schwindmafs, da Graphit das Schwinden beim Erkalten verringert. 7) Al erhöht den magnetischen Sättigungspunkt bedeutend, weshalb dasselbe namentlich für Dynamomaschinen geeignet ist. Die Quantität des zugesetzten Al soll im allgemeinen sehr gering sein. Schon 1‰ bewirkt noch eine wahrnehmbare Dünnflüssigkeit. Gewöhnlich beträgt der Zusatz 0,05 bis 0,10%, d. h. 0,5 bis 1% einer 10%igen Legierung. Gröfsere Zusätze wirken hauptsächlich auf Vermehrung der Festigkeit und Elastizität. Solche von 0,5% steigern dabei die Härte kolossal. Der Zusatz erfolgt in kleinen Stücken unmittelbar

vor dem Gießen, beim Ablassen des Metalles in die Pfanne in dieser selbst, wobei für gute Mischung Sorge zu tragen ist. — Nach den Angaben der Cowles-Company kann das Ferroaluminium zugesetzt werden: a) in den Bessemerofen nach dem Blasen, b) in den Tiegel nach dessen Beschickung, c) in den Siemensofen oder d) in den Gießlöffel. (D. **275**. 521—26.) HEFELMANN.

**Sterling G. Valentine**, *Entschwefelung pyrithaltiger Eisenerze.* Vf. giebt folgende für die Technik des Röstens wichtige Anhaltspunkte: 1) Ohne Einw. der Luft können die pyrithaltigen Eisenerze durch Hitze nur zur Hälfte entschwefelt werden. 2) Der O der Luft ist für vollkommene Entschwefelung absolut notwendig. 3) Bei gehörigem Luftzutritt können Erze auch bei niedrigerer Temperatur entschwefelt werden. 4) Eisensulfate können mit und ohne Luftzutritt durch Hitze zers. werden und sind deshalb unschädlich für den Hochofenbetrieb. 5) Zur Überführung in Sulfate muſs bei vollem Luftzutritt geröstet werden. 6) Schmelzen und Sinterung der Erze verhindert die weitere Entschwefelung. 7) Nach dem Sintern ist nur wenig S als Sulfat im Rückstand. 8) Schmelzen soll nie beim Rösten eintreten, ausgenommen jedoch der Fall, wenn die Erze bei anhaltendem Erhitzen und bei niedrigerer Temperatur behandelt werden. 9) Im oberen Teile des Hochofens werden die Erze nicht vollkommen entschwefelt. 10) Ein wirksamer Röstapparat muſs bei leichter Regulierung der Hitze eine durchgreifende Einw. der im Überschusse vorhandenen Luft und eine rasche Ableitung der beim Rösten gebildeten Verbrennungsprodd. gestatten. (TAM. **89**. Ö. **38**. 130.) HEFELMANN.

**Makuc**, *Destilliertes Blei.* Es wird der von RÖSING (**89**. II. 168) veröffentlichten Analyse eines destillierten Bleies der Friedrichshütte in Tarnowitz der Vorwurf gemacht, daſs dabei der Bleigehalt nur aus der Differenz gegen die quantitativ bestimmten Mengen Cu, Sb, As u. Fe berechnet u. nicht direkt bestimmt sei. Es sei bei der Analyse der nie fehlende Zink- u. Schwefelgehalt vernachlässigt u. mit als Blei berechnet worden. (Ö. **38**. 34.) BODLÄNDER.

**K. Rösing**, *Destilliertes Blei.* Vf. beruft sich gegen vorstehende Einwände auf die Autorität von HAMPE u. FRESENIUS, daſs der Bleigehalt im Weichblei nie anders als aus der Differenz bestimmt werde. Auch sei in der Arbeit des Vf.'s (**89**. II. 168) ausdrücklich angegeben, daſs das Blei nur unwägbare Spuren Zink enthalten habe. Die Darst. des destillierten Bleies läſst darauf schlieſsen, daſs Schwefel gar nicht darin vorhanden ist. (Ö. **38**. 86.) BODLÄNDER.

**W. Stahl**, *Kupfersulfür im Kupfer und Eisen.* Bei Verarbeitung von Metallbädern (Cu, Fe, $Cu_2S$, Pb, Sb u. As) mit Quarzsand entsteht durch oxydierende Wirkung zunächst ein Eisensilikat u. Eisenoxydoxydul führende Schlacke. Nach nahezu vollendeter Entfernung von Fe verschlacken sich Pb, Sb, As und schlieſslich erfolgt auch die Zers. von Kupfersulfür, wenn im Metallbade soviel Kupferoxydul gebildet, als zu der Rk. $Cu_2S + 2Cu_2O = 3Cu_2 + SO_2$ erforderlich ist. Die Umsetzung von Kupfersulfür verläuft entsprechend dem Gehalte des Kupferbades an Kupferoxydul und ist nur bei einem hohen Grade der Rohgaare oder durch wiederholte Raffination des Kupfers vollständig zu erreichen. In Anbetracht der schwierigen Zersetzbarkeit des Kupfersulfürs, welche in gröſserem Umfange erst nach der Oxydation u. Verschlackung des Eisens erfolgt, ist immerhin anzunehmen, daſs das Eisen nach dem Puddel- u. namentlich sauren Bessemerprozeſs noch Kupfersulfür führt, wenn das benutzte Eisenerz Kupfer in einer Verbindungsform mit Schwefel enthielt. Das Resultat eines im Konverter ausgeführten Vers. sprach für diese Ausführungen. Der S-Gehalt des Eisens war während des Blasens wenig verändert worden u. in Anbetracht der vorhandenen Menge sehr wahrscheinlich alles Kupfer als Sulfür in dem betreffenden Eisensortimente vorhanden. (BHZ. **49**. 99—100. 21/3.) SACHSE.

**Alexander Herzfeld**, *Beziehungen der Atmung der Rüben zu den Zuckerverlusten in den Mieten.* Vf. erörtert, daſs die Atmung im wesentlichen Zusammenhange mit

den Zuckerverlusten in den Mieten steht. Indefs ist derselbe, wie er ausdrücklich hervorhebt, weit davon entfernt, diese Ansicht als wirklich bewiesen ansehen zu wollen. Wenn er sie nochmals breit entwickelt hat, so geschah es nur, um zu einer strengeren Kritik der Einmietungsversuche anzuregen. (DZI. **15**. 306—7. 7/3.) SACHSSE.

**H. Bornträger**, *Zur Kenntnis der Spirituskörper.* Im Anschlusse an frühere Arbeiten über die Rkk. von Aldehyd, Acetal, Amylalkohol, Essigsäure u. Äthylalkohol (**89**. I. 235) giebt Vf. folgende Kennzeichen des im Rohspiritus enthaltenen normalen Propylalkoholes, $C_3H_8O$ u. des Gärungs-Butylalkoholes, $C_4H_9OH$ an:

| | Normaler Propylalkohol | Gärungsbutylalkohol |
|---|---|---|
| 1. D. | 0,813 | 0,805 |
| 2. K. | 97° | 108—109° |
| 3. Löslichkeit im W. | l. | swl. 1 : 10, schwimmt daher konzentriert oben auf wie ein Öl |
| 4. Geruch beim Reiben in den Händen | angenehmer Obstgeruch | unangenehm ölartiger, fuseliger Geruch |
| 5. Verhalten gegen Chlf. beim Ausschütteln seiner Lsg. im 30%ig. A. | wird nicht aufgenommen | wird unter Volumvergrößerung des Chlf. aufgenommen |
| 6. Verhalten von 10 ccm der im A. gelösten Spirituskörper gegen 3 Tropfen konz. HCl und 10 Tropfen Anilinöl | — | schön himbeerrot, aber nur, wenn in reichlicher Menge vorhanden |

Schüttelt man daher einen auf 30% verd. Rohspiritus mit Chlf., so gehen in letzteres Amylalkohol, Acetal, Aldehyd u. Gärungs-Butylalkohol, während Äthylalkohol, Essigsäure und der gleichfalls im Rohspiritus vorkommende tertiäre Butylalkohol, $(CH_3)_3COH$ in der überstehenden Fl. verbleiben. (ZA. **28**. 670.) HEFELMANN.

**Durin**, *Über materielle Verluste während der Gärung.* Im Anschlufs an seine früheren Mitteilungen (**90**. I. 90 u. 681) giebt Vf. noch an, dafs der Verlust an A. 1. durch Verdunstung in den Bottichen abhängig ist von der Temperatur des A., je höher diese ist, um so beträchtlicher ist die Verdunstung, und 2. abhängig ist von der Stärke des A.; bei 6—7%ig. A. kann der Verlust 1—1,5% des Gesamtalkohols betragen. Daher sind die Bottiche wenigstens in der Zeit von der Beendigung der Gärung bis zur Destillation bedeckt zu halten. (J. Dist. Franç. 1889. Nr. 277; ZSp. **13**. 40—41. 5/2.) PR.

**Sell**, *Über die Reinigung von Rohspiritus und Branntwein nach dem Verfahren von J. Traube und G. Bodländer.* Das Verfahren (**89**. II. 829. 830) hat Vf. zusammen mit WINDISCH im Grofsbetriebe untersucht. Bei einem in Braunschweig mit einem gröfseren Apparate ausgeführten Vers., wobei eine neunmalige Schichtenbildung vorgenommen wurde, konnte der Gehalt des angewandten Rohspiritus an Fuselöl um 37% vermindert werden. Ein zweiter Vers. in Daber mit einem von HECKMANN-Berlin gelieferten Apparate ergab die Entfernung von 33,5% des im Rohspiritus enthaltenen Fuselöls. Bei wiederholten Prüfungen mit dem indessen von TRAUBE noch verbesserten Verfahren zeigte sich als Ergebnis, dafs bei der Verarbeitung des Rohspiritus zu der Durchschnittsprobe, welche dem in den Verkehr gebrachten Fabrikate entspricht, eine Entfuselung um 80% stattgefunden hatte, dafs aber gleichzeitig der Gehalt des Fabrikates an A. verglichen mit demjenigen des ungereinigten Prod. um rund 24% verringert war. Eine Vergleichung des Rohspiritus mit einem aus allen Teildestillaten bestehenden Prod. wies im Alkoholgehalte einen kaum merklichen Unterschied auf, während für diesen Fall eine Verminderung des Fuselgehaltes um nur rund 45% eingetreten ist. Die bisher gewonnenen Erfahrungen machen es wahrscheinlich, dafs durch die Schichtenbildung allein bei dem Verfahren, so wie sie vorgenommen wurde, die Menge des in einem Rohsprit vorhandenen Fuselöls wohl

wesentlich herabgemindert, nicht aber vollständig entfernt werden kann. Wahrscheinlich wird sich jedesmal zwischen der oberen und unteren Schicht sowohl in bezug auf ihren Gehalt an A. als an Fuselöl ein Gleichgewichtszustand herstellen, welcher den völligen Übergang des Fuselöls in die obere Schicht verhindert. Die Ausschaltung des Vor- und Nachlaufes gegen das frühere Verfahren bedeutet eine Verbesserung. Die absolute Fuselfreiheit wird sich wohl nur unter Mitwirkung der Kolonne erreichen lassen, die ja auch vom Patentinhaber vorgesehen ist. (AGes. **6**. 124—57.) Pr.

**Zechini** und **Silva**, *Neue Untersuchungen über das Gipsen des Weines.* Die Unterss. sollten den Einfluſs des Gipsens auf den Säuregehalt des Weines und auf die Schnelligkeit des Gärungsverlaufes feststellen. Der gegipste Most ergab ein saureres Getränk, als der ungegipste. Die Acidität des gegipsten Weines betrug 7,6—9,3‰, diejenige des ungegipsten 6,5—8,6‰ (auf Weinsäure berechnet). Die Vff. schreiben dem Gips eine beschleunigende Wirkung auf die Gärung zu; auch der mit Phosphat versetzte Wein vergor schneller, als der ohne jeden Zusatz. Die gegipsten Weine waren tiefer gefärbt, aber herber, die ohne Zusatz vergorenen leichter veränderlich als die anderen. Der mit Phosphat versetzte Wein hatte einen bläulichen Farbenton, der mit Kaolin geklärte war ziemlich fein, aber nicht lebhaft gefärbt. Ein Versetzen des Mostes mit Kaolin und Weinsäure ist dem Gipsen und besonders dem Phosphatieren vorzuziehen. (Staz. 1889. 16; VNa. **4**. 339—40.) Pr.

## Patente.

**Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.**, Elberfeld. *Darstellung blauschwarzer indulinartiger Farbstoffe aus Safraninen.* Die im Handel unter den Namen Pheno- und Tolusafranine bekannten roten Farbstoffe werden durch Verschmelzen mit p-Phenylendiamin bei 150—200° in blauschwarze indulinartige Farbstoffe übergeführt, welche sowohl tannierte, wie auch ungebeizte Baumwolle intensiv anfärben. (Pbl. **11**. 147. DRP. 50467. 13/4. 89.)

**Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.**, *Darstellung eines geschwefelten p-Toluidins.* 4 Atome Schwefel werden mit 2 Mol. p-Toluidin auf 180—250° C. erhitzt, bis kein Schwefelwasserstoff mehr gebildet wird. Es entsteht eine tief braungelb gefärbte Schmelze, welche nach dem Erstarren u. Pulvern jenes geschwefelte Produkt darstellt, das bei der Sulfurierung Sulfosäuren liefert, deren Natronsalze ungebeizte Baumwolle gelb färben. (Pbl. **11**. 166. DRP. 50525. 9/5. 88.)

**Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning**, Höchst a. M. *Isolierung eines Farbstoffes der Idulinreihe.* Verwendet man zur Indulinschmelze 2 Tle. Amidoazobenzol, 2,4 Tle. salzsaures Anilin u. 5,7 Tle. Anilin, so verläuft der Schmelzprozeſs sehr rasch, und es entsteht hauptsächlich ein Indulin, $C_{24}H_{19}N_4$, von technisch wertvollen Eigenschaften. Dieses Indulin ist in verdünnten organischen Säuren löslich. Hierauf beruht ein Verfahren zur Trennung von den anderen Produkten der Indulinschmelze. Aus der letzteren werden mit Alkali die freien Basen abgeschieden, und das Gemenge derselben wird mit verdünnter Essigsäure unter Druck ausgekocht u. heiſs filtriert. Das Filtrat enthält alsdann das Acetat des genannten Indulins, welches durch Konzentrieren der Lösung in Form violetter, matt schimmernder Blättchen gewonnen wird. (Pbl. **11**. 166. DRP. 50534. 10/5. 89.)

**O. N. Witt**, Westend-Charlottenburg. *Darstellung von αβ-Dioxynaphtalin-β-Monosulfosäure.* Die Darstellung der Säure erfolgt in der Weise, daſs man Amido-β-naphtol-β-monosulfosäure mit Salpetersäure, Chlor oder Brom, Bleisuperoxyd u. Schwefelsäure zu β-Naphtochinonsulfosäure oxydiert u. die letztere mittels wässeriger, schwefliger Säure reduziert. (Pbl. **11**. 166. DRP. 50506. 5/4. 89.)

**F. C. Glaser**, Berlin. *Reinigung von Seifen-Unterlaugen zur Gewinnung von Glycerin.* Die rohe Unterlauge reinigt man zunächst durch Ätzkalk (2—3 kg auf 1000 l Lauge) von Seife, zieht sie von dem Niederschlag von Kalkseife ab, dampft sie bis zur Sättigung mit Chlornatrium ein, neutralisiert sie genau mit Salzsäure, wobei sich noch eiweiſsartige Substanzen abscheiden und versetzt sie dann, um die

letzten Spuren von gelöst gebliebenen seifigen Substanzen infolge der Bildung von basischen Metallseifen auszufällen, mit Salzen und darauf Oxyden von Metallen: Eisen, Mangan, Chrom, Zink, Zinn, Kupfer, Aluminium. Die von den Niederschlägen getrennte Lauge dampft man weiter ein, um das Chlornatrium zum Krystallisieren zu bringen u. konz. schliefslich auf Rohglycerin. (Pbl. 11. 147. DRP. 50438. 17/3. 89.)

**F. Diesing**, Aschersleben. *Darstellung eines Glättepulvers.* Talkpulver wird mit geschmolzenem Paraffin gehörig verrührt und die noch heifse Masse, welcher durch Zusatz von Ocker eine geeignete Färbung erteilt werden kann, durch ein Drahtsieb von passender Maschenweite gebürstet. Auf diese Weise wird ein feinkörniges Pulver erhalten, welches sich nicht mehr zusammenballt. (Pbl. 11. 147. DRP. 50468. 19/4. 89.)

**N. Notkin** und **P. Marix**, Paris. *Apparat zur kontinuierlichen Destillation mittels Wasserdampfes unter gleichzeitigem Klassieren der Destillationsprodukte.* Der Apparat setzt sich zusammen aus einem Dampfüberhitzungsapparat mit fortlaufend heifser werdenden Abteilungen, einer Reihe von treppenförmig übereinander liegenden und je mit einer heifseren Abteilung des Apparates verbundenen Retorten, von denen jede mit der vorhergehenden und mit der nachfolgenden kommuniziert, einem Verdichter mit je einer besonderen Abteilung für jede Retorte und kontinuierlicher Zirkulation der Kühlflüssigkeit von der kältesten nach der heifsesten Abteilung, sowie einem Auffanggefäfs für jede Abteilung des Verdichters. Diese Verdichter können jeder am oberen Teile mit dem vorhergehenden durch Rohre verbunden und die Verbindungsrohre zwischen den Retorten und Verdichtern durch eine Rückleitung mit der betreffenden Retorte verbunden sein. Die Verdichter können auch durch Sammelbehälter ersetzt werden, welche zwischen zwei Retorten angeordnet werden, den Destillationsrückstand der vorhergehenden Retorte aufnehmen und mittels desselben die in der folgenden Retorte entwickelten Dämpfe verdichten. Ferner kann der Apparat mit dem in der Patentschrift Nr. 35 619 von JULIEN und BLUMSKY beschriebenen Apparate in der Weise verbunden werden, dafs durch denselben die Rückstände der vorhergehenden Retorten in die folgenden Retorten übergehen, die abdestillierten Produkte der folgenden Retorten aber durch sie hindurchgeleitet werden, um die Oleïnsäure an Verdichtung zu hindern. Das Destilliergut (hauptsächlich rohes Fettsäuregemisch der Stearinsäurefabrikation) wird vorgewärmt mittels überhitzten Dampfes in die Retorten eingeführt, und zwar durch eine besondere Zerstäubungsvorrichtung am Ende der Retorten. (Pbl. 11. 233. DRP. 50373. 18/12. 88.)

**The Alliance Aluminium Company Limited**, London. *Reinigung einer zur Aluminiumgewinnung bestimmten Reduktionsmischung.* Um aus der zur Aluminiumgewinnung bestimmten Reduktionsmischung die Verunreinigungen (Eisen, Silicium, Kupfer) zu beseitigen, setzt man von dem Reduktionsmetall zunächst nur so viel zu, dafs lediglich die zuvor ermittelten Mengen der Verunreinigungen oder nur ein verhältnismäfsig kleiner Teil des Aluminiums mit jenen Verunreinigungen sich abscheidet und niedersinkt. Nach dem Abgiefsen der so gereinigten Schmelze wird dann die gesamte Menge des Aluminiummetalls zur Abscheidung gebracht. (Pbl. 11. 237. DRP. 50723. 4/4. 89.)

**B. Schultze**, Trotha bei Halle a. d. Saale. *Gewinnung des Zinns aus Weifsblechabfällen und anderen zinnhaltigen Substanzen.* Die metallischen, Zinn enthaltenden Substanzen behandelt man entweder: mit einer Lösung von Eisenoxyd in irgend einer Säure oder mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, in der Eisenoxydhydrat oder Eisenoxyd in irgend einer Gestalt auspendiert ist, oder mit Zinnoxydlösung, deren Herstellung durch Oxydation von Zinnoxydullösung mittels Eisenoxydhydrats oder Eisenoxyds oder Eisenoxydlösung oder durch Einleiten von Luft in dieselbe bewirkt wurde. Das metallische Zinn wird durch solche Behandlung oxydiert und gelöst unter Reduktion des Eisenoxydsalzes zu Eisenoxydulsalz oder des Zinnoxydsalzes zu Zinnoxydulsalz bez. unter Reduzierung des Eisenoxyds und unter Bildung von Eisenoxydulsalz. Die erhaltene, noch saure Zinnlösung läfst man langsam über ein Gemenge von metallischem Zinn und Eisenoxydhydrat (oder Eisenoxyd) fliefsen. Dabei nimmt sie äquivalente Mengen von Zinn und Eisenoxyd auf und sättigt sich mit ihnen unter Bildung völlig neutraler Oxydulsalze. Auf die so dargestellte, ganz neutrale, das Zinn als Oxydul enthaltende Metallsalzlösung läfst man nun reines, metallisches

Eisen einwirken. Indem dieses sich löst, wird metallisches Zinn in Gestalt eines grauen Pulvers und silberglänzender Metallschuppen abgeschieden. (Pbl. 11. 237. DRP. 50 718. 9/2. 89.)

**A. Sommer**, Berkeley, Californien. *Emulgieren des Quecksilbers.* Man behandelt das Fett, welches mit dem Quecksilber zu grauer Quecksilbersalbe oder Merkurial-Maschinenschmiere verrieben werden soll, um die zeitraubende und mühsame Arbeit des Verreibens abzukürzen und dem Fett mehr Quecksilber inkorporieren zu können, zuvor mit Chlorschwefel und einem Neutralisationsmittel. Von dem erhaltenen „sulfochlorierten" Fettkörper verreibt man 1 Tl. mit 9 Tln. Quecksilber. (Pbl. 11. 233. DRP. 50 544. 5/9. 88.)

**J. Quaglio**, Berlin. *Darstellung von Lanolinpuder.* Um das Lanolin, welches sich seiner Konsistenz wegen ohne weiteres nicht wohl mit Pudermaterialien (feinsten Stärkemehlen, weifsen Mineralfarben) vermischen läfst, zur Puderfabrikation benutzen zu können, behandelt man es zunächst mit einem es nur teilweise lösenden Lösungsmittel, wie Äther, Alkohol, Chloroform, Aceton, vermischt die erhaltene Emulsion mit Magnesia (gebrannter oder basisch kohlensaurer) und verdunstet das Lösungsmittel unter andauerndem Rühren. Hierbei erhält man ein völlig gleichmäfsiges lockeres, fettreiches Gemisch, genannt „Lanolin-Magnesia", welches sich leicht mit Pudermaterialien zu „Lanolin-Puder" vermischen läfst. (Pbl. 11. 233. DRP. 50 410. 27/9. 88.)

**A. Sommer**, Berkeley, Californien. *Darstellung von Verbindungen aus Chlorschwefel und festen Fettkörpern* (vgl. 90. I. 702). Feste Fettkörper, welche sich nur schwierig mit Chlorschwefel umsetzen, wie Stearin, tierischer Talg, Kuhbutter, Kakaobutter, Kokosnufsöl, japanisches Wachs, Bienenwachs, Walrat, Karnaubawachs, vermischt man geschmolzen mit pulverisiertem Kalkhydrat ($^1/_6$—$^1/_5$ vom Gewicht des Chlorschwefels) oder einem anderen Neutralisationsmittel, vereinigt die warme oder heifse Mischung mit dem Chlorschwefel (13—15 % vom Fettkörper) und erwärmt sie noch 1—2 Stunden, nämlich so lange, bis der Geruch nach Chlorschwefel verschwindet. Für die Darstellung flüssiger oder weicher Schwefelfettpräparate verdünnt man die Fettkörper vorher mit Petroleum, Vaseline oder Paraffin. Ein Überschufs von Kalkhydrat kann man durch Absetzenlassen des heifs zu erhaltenden Gemisches entfernen. (Pbl. 11. 233. DRP. 50 543. 5/9. 88.)

**L. Cassella & Co.**, Frankfurt a/M. *Darstellung wasserlöslicher, blauer Farbstoffe aus m-Diamidoazoxybenzol.* Das durch alkalische Reduktion von m-Nitranilin nach dem Patent Nr. 44 045 erhältliche Diamidoazoxybenzol wird in das Chlorhydrat verwandelt, dieses mit p-Phenylindiamin gemengt und langsam bis 160° erwärmt und ca. 3 Stunden geschmolzen. Die zerkleinerte Schmelze kann unmittelbar als Farbstoff in den Handel gebracht werden, oder man löst dieselbe in verdünnter Salzsäure und fällt den Farbstoff mit Kochsalz aus. Derselbe färbt tannierte Baumwolle echt dunkelblau. Ein analoger Farbstoff entsteht bei Anwendung von p-Toluylendiamin. (Pbl. 11. 232. DRP. 50 820. 7/7. 89.)

**Kalle & Co.**, Biebrich a. Rh. *Darstellung roter, basischer Farbstoffe, genannt Rosindustrie.* Das Rosindulin, $C_{28}H_{19}N_3$, wird auch erhalten, wenn man an Stelle der Nitrosoderivate der monoalkylierten $\alpha$-Naphtylamine diejenigen der dialkylierten, z. B. Nitrosodimethyl- oder -diäthyl-$\alpha$-naphtylamin, anwendet. — Ersetzt man bei der Darstellung dieser Farbstoffe das Anilin durch p-Toluidin, so wird ein Rosindulin, $C_{31}H_{25}N_3$, gewonnen, das bei 260° schmilzt und etwas blaustichiger ist als das niedere Homologe. (Pbl. 11. 232. DRP. 50 822. 14/9. 88.)

**Gesellschaft für chemische Industrie**, Basel. *Darstellung der Carbonsäuren des Metaamidophenols und seiner Alkylderivate.* Die Darstellung der m-Amidophenolcarbonsäure erfolgt in der Weise, dafs man m-Amidophenol mit Wasser und Ammoniumcarbonat, Kalium- oder Natriumdicarbonat längere Zeit im Autoklaven auf 110° erhitzt. Nach dem Eindampfen werden zunächst durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure die Verunreinigungen in Form brauner Flocken gefällt. Alsdann wird durch weiteren Zusatz von Salzsäure das Chlorhydrat der m-Amidophenolcarbonsäure in kurzen flachen Nadeln abgeschieden. — Die Dimethyl-m-amidophenolcarbonsäure wird nach dem Verfahren des Patentes Nr. 38 742 hergestellt, indem trockenes Alkalidimethyl-m-amidophenolat bei 120—140° unter Druck mit trockener Kohlensäure behandelt wird. (Pbl. 11. 232. DRP. 50 835. 28/5. 89.)

Schlufs der Redaktion: den 1. April 1890.

# Chemisches Central-Blatt.

1890 Band I. No. 17. 23. April.


## Apparate.

**Sidney G. Rawson**, *Eine neue Form der Sprengelpumpe und dazu gehörige Apparate.* Von den bekannten Arten der Sprengelpumpe zieht Vf. diejenige vor, bei der das Rohr, aus welchem das Quecksilber zufließt, sich über dem entsprechenden Fallrohre befindet, weil hierdurch sicherer dafür gesorgt wird, daß jedes Fall-

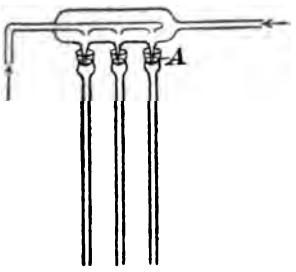



Fig. 76.

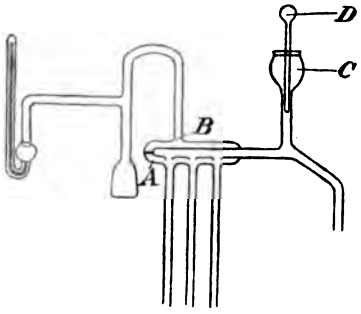



Fig. 77.

rohr gleichviel Quecksilber erhält, als bei der Anordnung, bei welcher die Zuflußröhren sich mit den Mündungen der Fallröhre in einer horizontalen Ebene befinden. Die Fallröhren werden unter Vermeidung von Kautschukverbb. angeschmolzen (Fig. 76 A). Besser als die Anordnung in Fig. 76 ist diejenige in Fig. 77, bei welcher das Quecksilberzuflußrohr nicht frei endet, sondern bei *A* angeschmolzen ist und sich mit der Mündung des Saugrohres *B* nicht in einer horizontalen, sondern in einer vertikalen Ebene befindet. Um die Haut zu entfernen, die sich auch bei Anwendung reinsten Quecksilbers in den Fallröhren bildet, wird der durch den Glasstab *D* und etwas Quecksilber gedichtete Trichter *C* mit $H_2SO_4$ gefüllt; durch vorsichtiges Heben des Stabes fließt Quecksilber mit etwas Säure in die Zuflußröhren, und die Säure bewirkt Entfernung der Haut.

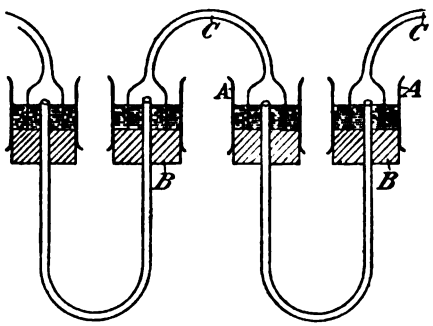



Fig. 79.

Fig. 78.

Sehr bewährt hat sich dem Vf. die in Fig. 78 angegebene Form der Fallröhren. Hier ist jede Röhre mit ihrem Quecksilberzuflußrohre, einem in die Kugel eintre-

tenden engen Rohre, fest verbunden; der Quecksilberstrahl bricht sich an der gegenüberliegenden Wand und erfüllt die Kugel mit einem feinen Spreu, der sehr wirksam evakuiert. Beste Weite des Fallrohres ist 1,6 mm Durchmesser; das Saugrohr ist weiter, um die Evakuierung nicht unnötig zu erschweren. Zur Verb. der einzelnen Teile ist Zusammenschmelzen natürlich am besten; wo das wegen der gröfsen Starrheit des Ganzen nicht empfehlenswert ist, wird die Dichtung angewandt, die in Fig. 79 gezeichnet ist. Die Enden der Röhren *B* befinden sich in den Korken, und die Korke stecken in kurzen Glasröhren *A*. Die Verbindungsröhren *C* werden mit ihren kugelförmigen Erweiterungen über *B* gestülpt, und in *A* wird eine leicht schmelzbare Legierung aus 40% Bi, 25% Pb, 10% Sn, 10% Cd und

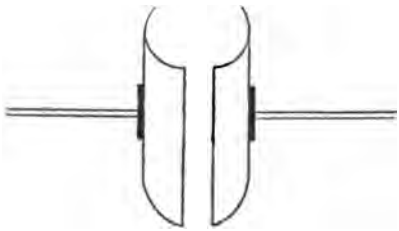


Fig. 80.

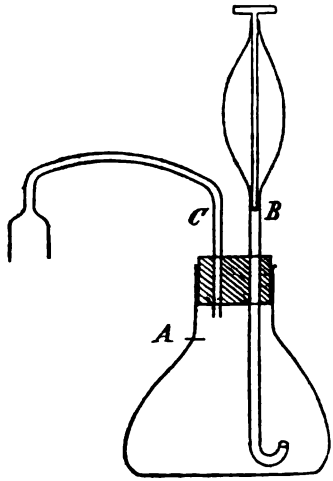



Fig. 81.

15% Hg gegossen, so dafs die Enden von *B* eben noch herausragen. Die Legierung unterscheidet sich von dem Wood'schen Metall wesentlich durch den Gehalt an Quecksilber, wodurch ihr F. herabgesetzt und verhindert wird, dafs sich die Legierung beim Erstarren so sehr ausdehnt, dafs das Glas gesprengt wird. Bringt man noch in die Legierung, bevor sie erstarrt, einen in zwei Hälften geschnittenen Messingring, an dem zwei Messingstäbe befestigt sind (Fig. 80), so kann man durch Erwärmung der Stäbe die erstarrte Legierung leicht wieder verflüssigen und so die Verbb. lösen. Der Kolben (Fig. 81) dient zur Entwicklung von verschiedenen Gasen. Das Trichterrohr *B* wird durch einen Glasstab geschlossen, der so durchbohrt ist, dafs bei einer bestimmten Stellung mittels einer entsprechenden Bohrung der Kugel aus dieser Säure in den Kolben fliefsen kann, während durch Drehung des Stabes um 180° der Zufluſs aufgehoben wird. *C* ist das Gasableitungsrohr. (JSI. 9. 150 bis 153. Liverpool-Section. [5/2.*].) Bodländer.

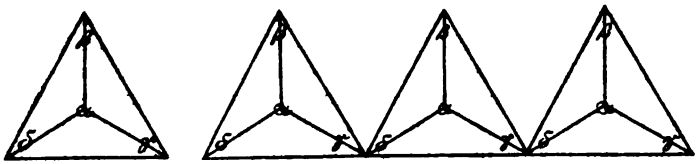
## Allgemeine und physikalische Chemie.

**Ph. Barbier** und **L. Roux**, *Über die Dispersion aromatischer Verbindungen.* Da die Dispersion noch niemals vom Standpunkte ihrer Beziehungen zur Zusammensetzung, Molekulargewicht und chemischen Konstitution untersucht worden ist, so hat der Vf. zunächst die Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe, *Benzol* und seine einfach substituierten Homologen in dieser Beziehung geprüft. Das Dispersionsvermögen vermindert sich in dem Mafse, wie der Gehalt an Wasserstoff zunimmt, und umgekehrt. Ferner hat Vf. das Dispersionsvermögen einer Reihe von Benzolderivaten von ganz verschiedener chemischer Funktion bestimmt, so dafs es zunächst hoffnungslos erschien, hier nach Beziehungen zwischen Dispersion und Zus. zu suchen.

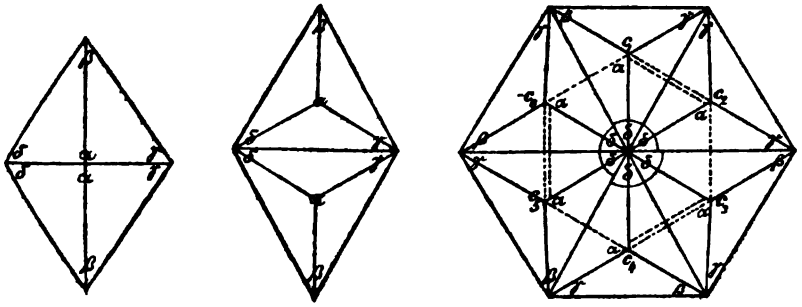
Dagegen fand sich die oben bei den Kohlenwasserstoffen erwähnte Beziehung auch bei den Benzoesäureestern wieder. (BPar. [3.] 3. 255—61. 5/3.) SACHSSE.

**J. Loschmidt**, *Stereochemische Studien I.* Unter der Annahme, dafs die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms ihre Angriffspunkte in den vier Endpunkten $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ des regulären Tetraeders (Fig. I) haben, erklärt sich die Bindung in der aliphatischen Reihe einfach, wie z. B. die im Kern $C_3$ des Propans nach Fig. II. Es bietet aber

I II



III IV V



hier die Einführung des Tetraeders keine besonderen Vorteile. Zur Darst. der Bindung in den aromatischen Körpern geht Vf. von der BERTHELOT'schen Synthese des Benzols durch Erhitzen von Acetylen aus. Im Acetylen sind zwei Tetraeder durch die dreifache Bindung an den sechs Eckpunkten der Dreiecke $\alpha\gamma\delta$ (Fig. III) zusammengehalten, und die beiden H befinden sich an den Punkten $\beta$. Durch die Wärme löst sich eine der Bindungen $\alpha\gamma\delta$ (in Fig. IV $\alpha$), und es entsteht der Äthylenkern. Legt man drei solche Äthylenkerne so zusammen, dafs die stumpfen Ecken $\delta\delta$ zusammenstofsen, während die an der Peripherie liegenden freien Valenzorte sechs einfache Bindungen herstellen, und die sechs H-Atome an den Orten $\alpha$ gebunden sind, so erhält man das Benzolmolekül, dessen Projektion in Fig. V gezeichnet ist. Der Wechsel zwischen einfacher und doppelter Bindung stellt sich so ungezwungen dar, indem jedes Kohlenstoffatom mit einem benachbarten C durch zwei an den Enden einer Kante lokalisierten Bindungen, mit dem anderen nur durch eine peripherische Bindung verknüpft ist. Die Verschiebung der Doppelbindungen, die für viele Prozesse angenommen werden mufs, erklärt sich, indem statt der bei $\delta$ stattfindenden Bindung zwischen $C_1$—$C_2$, $C_3$—$C_4$, $C_5$—$C_6$ die Bindung zwischen $C_2$—$C_3$, $C_4$—$C_5$, $C_6$—$C_1$ eintritt. Verbindet man die Punkte $\alpha$ der benachbarten Kohlenstoffatome miteinander, und zwar bei doppelter Bindung mit zwei, bei einfacher mit einem Striche, so erhält man das KEKULÉ'sche Schema, welches sich als eine Abkürzung des Tetraederschemas darstellt. (MCh. 11. 28—32. [16/1.*].) BODLÄNDER.

**Alex. Naumann**, *Einige Bemerkungen zu stereochemischen Entwickelungen.* Vf. bespricht die Schrift A. KÖNIG's (90. I. 394) und wendet sich gegen die von letzterem gegebene Berechnung des Abstandes von Kohlenstoffatomen bei doppelter und einfacher Bindung. Vf. hält es für bedenklich, dafs KÖNIG sich einerseits zu helfen

sucht durch Annahme von Spannungen zur Verringerung der „Bindungswinkel" auf den zum Zustandekommen geschlossener Polygone erforderlichen Betrag, andererseits bei unzureichender Spannung der Bindungswinkel durch die Annahme von Stauungen infolge eines teilweisen Heraustretens von Schwerpunkten von Atomen aus der Polygonebene. Für unzulässig erklärt Vf. ferner das Verfahren KÖNIG's, den „Bindungswinkel" eines Doppelatoms mit Äthylenbindung, welcher von KÖNIG für den Gleichgewichtszustand zu 70° 31′ 44″ berechnet wurde, auf 60° herabzusetzen, um eine Ringschließung von sechs abwechselnd einfach u. doppelt gebundenen C-Atomen zu einem gleichwinkeligen symmetrischen Sechseck zu ermöglichen. KÖNIG verlegt nach des Vf.s Ansicht fälschlich die durch Abweichungen vom Gleichgewichtszustand bedingten Spannungen ausschließlich in die gemeinsamen Kanten der Doppelbindungen, während dieselben aus mechanischen Gründen durch eine entsprechende Spannung in den Ecken der einfach gebundenen C-Atome ausgeglichen sein muß. Die Abstände von je zwei im Gleichgewichtszustande befindlichen regulär tetraëdrischen C-Atomen bei doppelter u. einfacher Bindung verhalten sich nicht, wie KÖNIG annimmt, wie 3 : 4, sondern wie 7 : 8. (ChZ. **14**. 219—20.) HEFFELMANN.

**Arn. König**, *Berechnung des Abstandes von Kohlenstoffatomen bei einfacher und doppelter Bindung.* Vf. erwidert ALEX. NAUMANN (vorstehendes Referat), daß er erst dann die Bindungswinkel einfach gebundener C-Atome gleich dem Höhenwinkel des regulären Tetraëders (109° 28′ 16″) im Pentamethylenring (nach v. BAYER und WISLICENUS) gesetzt habe, nachdem er sich auf andere Weise überzeugt habe, daß der Pentamethylenring der beständigste von C-Ringen mit einfacher Bindung sei. Vf. weist besonders darauf hin, daß es unstatthaft ist, auch ungesättigte C-Ringe aus regulären Tetraëdern zu konstruieren, wodurch der Bindungswinkel des Doppelatoms (worunter Vf. den Winkel versteht, der durch die Richtungen gebildet wird, in denen 2 C-Atome mit 2 anderen unter sich zusammenhängenden verbunden sind) bei 2facher Bindung zu $\alpha = 70° 31' 44''$ angenommen werden müßte. Dadurch gelangte man jedoch nie zu dem beständigen Benzolring, sondern zu dem unbeständigen Dihydrobenzolring. Deshalb nimmt Vf. die zur Schließung des Benzolringes erforderliche Größe von 60° an. Die Abstände von C-Atomen bei doppelter und einfacher Bindung sind aus diesem Grunde auch nicht, wie NAUMANN angiebt, als Entfernung der Schwerpunkte von 2 aneinander gelegten regulären Tetraëdern zu berechnen, sondern nur auf dem vom Verf. angezeigten Wege. Verf. abstrahiert völlig von der Tetraëderform des C-Atoms und findet unter der alleinigen Voraussetzung, daß der „Bindungswinkel des einfachen C-Atomes 109° und der des Doppelatomes mit Äthylenbindung 60° betrage (wenn er den Abstand von 2 einfach verbundenen C-Atomen = 1 setzt), für den Abstand doppelt gebundener C-Atome aus der Berechnung des Pentenringes 0,750, des Pentolringes 0,767, des Dihydrobenzolringes 0,707 und des Tetrahydrobenzolringes 0,688. Letztere Werte sind nach dem Vf. deshalb weniger genau, weil in den beiden Ringen Stauungen eintreten können, durch welche die Atome teilweise aus der Polygonebene heraustreten können. (ChZ. **14**. 347—48.) HEFFELMANN.

**Berthelot**, *Über die gegenseitige Verdrängung von Sauerstoff und Halogenen.* (An. [6.] **19**. 515—32; C. **89**. II. 902—3.) ARENDT.

**H. Lescoeur**, *Untersuchungen über die Dissociation von Salzhydraten und analogen Verbindungen.* (An. [6.] **19**. 533—56; C. **90**. I. 306.) ARENDT.

**John A. R. Newlands**, *Periodisches Gesetz.* Vf. berichtigt einen Irrtum, welchen MENDELEJEFF bei einem Vortrage (Faraday lecture) bei Erwähnung seiner (des Vf.) Tafel der Elemente begangen haben soll. (ChN. **61**. 136. 21/3.) SACHSSE.

**J. A. Müller**, *Dissociation der Chlorhydrate der Amine und der fettsauren Salze in Lösungen.* Die genannten Substanzen zers. sich bekanntlich teilweise in wss. Lsg. in Base und Säure oder saure Salze, und Vf. giebt ein Mittel an, um diese Disso-

ciationen dem Auge kenntlich zu machen. Dasselbe besteht in der Anwendung von Phenolphtaleïn. Setzt man z. B. zur konz. Lsg. eines Aminchlorhydrates einige Tropfen Phenolphtaleïnlsg. und genügend von dem freien Amin, um die Fl. rötlich zu färben, so entfärbt sich die Lsg., wenn man sie mit W. verd., oder wenn man erwärmt, um im letzteren Falle bei Abkühlung die ursprüngliche Färbung wieder anzunehmen. Die Thatsache zeigt, daſs die Einw. der durch Dissociation des Chlorhydrates frei werdenden HCl auf das Phenolphtaleïn viel stärker ist, als die des Amins. Bei den fettsauren Salzen werden umgekehrt die Lsgg. durch Verdünnung oder Erwärmung alkalisch. Die starke, durch Dissociation des Salzes frei werdende Base überwiegt hier den Einfluſs der freien Säure oder des sauren Salzes. Vergleicht man die fettsauren Alkalisalze von der Ameisensäure angefangen nach aufwärts miteinander, so ergiebt sich mit steigendem Molekulargewichte eine immer leichtere Dissociationsfähigkeit, wie übrigens nach ihrer mit steigendem Molekulargewichte abnehmenden Bildungswärme vorauszusehen war. Mit Kali- oder Natronsalzen der Mineralsäuren kann man beim Verdünnen oder Erwärmen der Lsgg. keine Farbenänderung wahrnehmen. (Cr. **110**. 588—90. [17/3.*].) SACHSSE.

**J. D. van der Waals**, *Molekulartheorie eines Körpers, der aus zwei verschiedenen Stoffen besteht.* Der in dieser Abhandlung vom Vf. eingeschlagene Weg ist der gleiche, wie derjenige, auf welchem er früher die Molekulartheorie eines einfachen Stoffes ableitete und zu der bekannten Zustandsgleichung für den gasförmigen und flüssigen Zustand gelangte. Bei einem Gemenge zweier Stoffe liegen die Verhältnisse natürlich wesentlich komplizierter; auſser der Kenntnis des Druckes in jeder homogenen Phase bei irgend einer Temperatur und irgend einem Mengenverhältnis beider Bestandteile sind diejenigen Phasen zu ermitteln, welche in demselben Raume koexistieren können. Die vom Vf. bei seinen Entwickelungen benutzten Hilfsmittel bestehen auch hier in der Betrachtung der Bewegung, der Dimensionen und der gegenseitigen Anziehung der Moleküle, wobei zu der Anziehung zwischen gleichartigen noch diejenige zwischen den beiden verschiedenartigen Molekülen hinzugezogen werden muſs; sodann aber wird von der thermodynamischen Betrachtungsweise ergiebiger Gebrauch gemacht. Der vorwiegend mathematische Inhalt läſst einen kurzen Auszug nicht zu; unter den Resultaten ist die Aufstellung von Kriterien darüber, ob zwei Fll. sich gegenseitig in allen Verhältnissen oder nur teilweise mischen, sowie die sehr bemerkenswerte Thatsache zu erwähnen, daſs auch die Theorie des Vf's. für den speziellen Fall, in welchem ein Stoff in groſsem Überschusse im Verhältnis zum zweiten ist, zu VANT' HOFF's Formel für die Dampfdruckerniedrigung, sowie zu dessen „osmotischen Druck" hinführt. (Arch. Néerl **24**. 1—56; ZP. **5**. 133 bis 173. 6/3.) NERNST.

**Ch. M. van Deventer** und **L. Th. Reicher**, *Über Salzbildung in alkoholischer Lösung.* Angeregt durch die Schluſsfolgerungen von ARRHENIUS über den Neutralisationsvorgang von Basis durch Säure in wss. Lsg. (**89**. II. 280) beabsichtigen Vff., die Salzbildung in alkoholischen Lsgg. zu studieren, teilen jedoch vorläufig nur die Ermittelung der Wärmetönung bei der Neutralisation von Kaliumäthylat durch Eisessig in alkoholischer Lsg. mit; dieselbe ergab sich bei direkter Messung zu 7,28 Cal. und berechnet sich aus der BERTHELOT'schen Zahl für die Neutralisationswärme von Kaliumhydroxyd und Essigsäure in wss. Lsg., sowie aus der von den Vff. ermittelten Lösungswärme von Kaliumacetat in A. (0,95 Cal.) zu 7,2 Cal. (ZP. **5**. 177—180. 6/3. Amsterdam.) NERNST.

**Nik. von Klobukow**, *Über den Einfluſs von Kapillaritäts- und Diffusionsvorgängen auf die Lösungsenergie von Flüssigkeiten.* Vf. weist, wie auch bereits von BECHHOLD (**90**. I. 516) geschehen ist, darauf hin, daſs sich die von SPRING (**90**. I. 305) beschriebenen Erscheinungen einfach durch Diffusionsvorgänge erklären lassen, welche sich im Bereiche der Flüssigkeitsmenisken und an den Berührungsstellen von

Gasblasen mit den sich lösenden Körperflächen abspielen und zu einer fortwährenden Erneuerung des Lösungsmittels gerade an den Stellen führen, wo man die energischere Auflösung beobachtet. Eine Anzahl eingehend beschriebener Versuche, bei denen Krystalle von Kaliumferricyanid, Zinksulfat etc. als zu lösende Substanzen, und reines W. als Lösungsmittel angewendet und in welchen die SPRING'schen Verss. vielfach variiert wurden, beweisen die Unhaltbarkeit der SPRING'schen Annahme, wonach die freie Oberfläche einer Fl. der Sitz einer besonders starken „Lösungsenergie" sein soll. Vf. weist schliefslich darauf hin, dafs die beobachteten Erscheinungen sich umkehren müssen, wenn das Lösungsprod. spezifisch leichter als das lösende Medium ist. (ZP. 5. 181—90. 6/3. [24/1.] Lab. München.) NERNST.

**Iw. Ossipoff**, *Hydratationswärme des Maleïnsäureanhydrids.* Vf. fand:

$$C_4H_2O_3 \text{ fest} + H_2O \text{ fest} = C_4H_4O_4 \text{ fest} + 9{,}6 \text{ Cal.},$$

wenn das Maleïnsäureanhydrid die Säure gleichen Namens giebt. Entsteht dabei Fumarsäure, so ergiebt sich als Hydratationswärme + 11,1 Cal. (Cr. **110**. 586 bis 88. [17/3.*].) SACHSSE.

## Anorganische Chemie.

**O. Loew**, *Katalytische Bildung von Ammoniak aus Nitraten.* Salpetersäure kann durch nascierenden H u. durch viele organische Substanzen bei Ggw. h. konz. $H_2SO_4$ zu $NH_3$ reduziert werden, besonders leicht erfolgt die Reduktion der Nitrogruppen. In den Pflanzen mufs die Reduktion in anderer Weise erfolgen Vf. glaubt sie bedingt durch den heftigen Schwingungszustand labiler Eiweifsstoffe, deren Atomschwingungen sich z. B. dem Salpeter und dem A. mitteilen, so dafs Zers. nach:

$$2(C_2H_6O) + NO_3K = C_2H_3KO_2 + C_2H_3(NH_4)O_2 + H_2O$$

erfolgen kann. Dieser Vorgang fand z. B. wirklich statt, wenn eine 1%ige Peptonlösung mit je 0,2% $KNO_3$ und $K_2HPO_4$ unter Luftabschlufs mit je 0,2% A. und $NaHCO_3$ der Wirkung von gewöhnlichen Fäulnisbakterien ausgesetzt ist. Zum Beweise seiner Ansicht hat Vf. Platinmohr (150 g) (vgl. **90**. I. 577) mit Sauerstoff beladen, und mit Dextrose (5 g) und $KNO_3$ (0,5 g) in 100 ccm W. 6 Stunden lang auf 60—65° erwärmt. Hierbei wird $NH_3$ gebildet, bei einem quantitativen Vers. wurden 45,6% des Nitratstickstoffes in $NH_3$ übergeführt. Eine oxydierende Wirkung des Platinmohrs auf Dextrose und Reduktion des Salpeters durch zunächst gebildete Dialdehyde etc. ist deshalb ausgeschlossen, weil $NH_3$ nur gebildet wird, wenn Dextrose gleichzeitig mit $KNO_3$ und Platinmohr erwärmt wird. Übrigens reduziert auch Formaldehyd die Nitrate nicht. Wie bei diesen Verss. die Oxydationswirkung dadurch bedingt sind, „dafs die Wärmeschwingungen beim Übergang in das Platinatom eine Modifikation erfahren und den am Pt verdichteten O in einen korrespondierenden Schwingungszustand versetzen", so soll in der Pflanze das Protoplasma als Überträger spezifischer Bewegungszustände in chemische Aktion wirken.

Vf. glaubt, dafs NÄGELI's Auffassung der Gärung als Übertragung spezifischer Bewegungszustände aus dem lebenden Protoplasma auf die Zuckermoleküle sich auf viele Vorgänge in der Zelle anwenden läfst, so auch auf die Bildung von Formaldehyd aus $CO_2$, in welchem Vorgange Vf. eine Spaltung nach: $H_2CO_3 = COH_2 + O_2$ sieht. (B. **23**. 675—80. 24/3. [5/3.] München. Pflanzenphysiol. Inst.) WAGNER.

**A. Besson**, *Verbindungen von Phosphorwasserstoff und Ammoniak mit Bor- und Siliciumchlorid.* Das Borchlorid verbindet sich unterhalb +20° direkt mit Phosphorwasserstoff unter Wärmeentwickelung. Das Prod. ist ein fester, weifser, durch W. unter $PH_3$-Entwickelung augenblicklich zersetzbarer Körper von der Zus. $BCl_3.PH_3$. Trockenes Ammoniak treibt bei +8° den Phosphorwasserstoff aus, und es entsteht eine Verb. von der Zus. $2BCl_3 9NH_3$. (BERZELIUS hatte die Formel $2BCl_3 3NH_3$

angegeben.) Dieselbe verliert erst über 50° Gas, ist an der Luft wenig veränderlich, aber schnell durch W. zersetzbar, wobei eine schwach alkal. Fl. entsteht.

Das Sesquichlorid des Siliciums $Si_2Cl_3$ verbindet sich direkt mit Ammoniak zu einem festen, weifsen Körper, der erst über 100° etwas Gas verliert. Die Zus. ist $Si_2Cl_3 5NH_3$. Bei Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf $Si_2Cl_3$ findet selbst noch bei —10° lebhafte Reduktion unter Bildung von festem Phosphorwasserstoff statt. (Cr. **110**. 516—18. [10/3.*].) SACHSSE.

**Thorpe**, *Das Leuchten des Phosphors.* Vf. giebt einen geschichtlichen Abrifs über die Verss., welche angestellt wurden, um diese Erscheinung allseitig zu erklären. Er bespricht demnach die bekannten Ansichten von BERZELIUS, MARCHAND, GRAHAM und auch von älteren Forschern, namentlich von BOYLE. (ChN. **61**. 140—41. 21/3.) SACHSSE.

**Berthelot** und **Engel**, *Thermische Untersuchungen über die allotropischen Zustände des Arsens.* Vff. haben die Verbrennungswärme des krystallisierten und des amorphen Arsens bestimmt. Für das Grammmol. (75 g) wurden in dem ersten Falle 83,0, in dem zweiten Falle 84,1 Cal. gefunden. Die beiden Modifikationen des Arsens entwickeln also fast gleiche Wärmemengen. (Cr. **110**. 498—99. [10/3.].) SACHSSE.

**P. Schützenberger**, *Kondensation von Kohlenoxyd unter dem Einflusse des elektrischen Effluviums.* Nach den Verss. von BRODIE und BERTHELOT weifs man, dafs trockenes CO sich unter dem Einflusse des elektrischen Funkens zu $CO_2$ und einem festen, braunen, in W. und A. l. Körper kondensiert, der sauer reagiert, und den man entweder als $C_4O_3$ (BRODIE) oder als $C_5O_4$ (BERTHELOT) ansieht. Nach des Vf.s eigenen Unterss. ist die Rk. verwickelter, als sie hiernach erscheinen könnte, da der kondensierte Körper immer Wasserstoff in ziemlich beträchtlichen Mengen (1,5—2%) enthält, und zwar trotz aller Vorsicht jedes W. aus dem angewandten CO oder dem Apparat überhaupt auszuschliefsen. Diese Erfahrung führte Vf. zu der Annahme der Möglichkeit eines Durchganges von W. durch Glas unter dem Einflusse des elektrischen, von einem RUHMKORFF'schen Apparate gelieferten Stromes von starker Spannung. Die zur Prüfung dieser Hypothese ausgeführten Verss. führten nun zunächst zu dem Resultate, dafs die Zus. des festen Kondensationsproduktes keine konstante war. Es wurden Zahlen gefunden, die zwischen den nach $C_{12}H_2O_{10}$ und $C_{12}H_2O_{11}$ berechneten in der Mitte lagen. In jedem Falle aber betrug das Gewicht des Kondensationsproduktes, samt der gleichzeitig entstandenen $CO_2$, mehr, als sich aus dem eingeführten CO berechnen liefs, und zwar bestand dieses Plus sowohl aus Sauerstoff als aus W. Umgiebt man den Apparat, in welchem die Kondensation des CO stattfindet, mit einem Mantel, in welchem die Luftleere hergestellt werden kann, oder der mit trockener Luft gefüllt wird, so läfst sich eine Kondensation überhaupt nicht mehr beobachten, und es scheint daher die Ggw. geringer Mengen von W. für die Entstehung des braunen, sauren Produktes unumgänglich nötig zu sein. Es geht aus diesen Verss. hervor, dafs die Elektrizität von aufsen durch das Glas materielle Substanzen, wie W. und O hindurchführt. Bei den Verss. war ferner das Gewicht des Kohlenstoffes in Form von $CO_2$ und von kondensiertem Prod. immer um 8 bis 10 mg geringer als das Gewicht des in Form von CO eingeführten Kohlenstoffes, woraus man schliefsen mufs, dafs auch der elektrische Strom materielle Teilchen von innen nach aufsen entführt. (Cr. **110**. 560—65. [17/3.*].) SACHSSE.

**Clemens Winkler**, *Über die Reduktion von Sauerstoffverbindungen durch Magnesium.* (Dritte Abhandlung.) (Vgl. **90**. I. 377 u. 464.) Die Resultate in der dritten Gruppe sind hierunter tabellarisch wiedergegeben.

| Hauptgruppe. Oxyde $R_2O_3$. | Nebengruppe. Oxyde $R_2O_3$. |
|---|---|
| B 10,90. Borsäureanhydrid, wie Borax, werden beim Erhitzen mit Magnesium mit Leichtigkeit, letzterer unter Feuererscheinung und Natriumverdampfung, reduziert, doch ist das Produkt niemals Bor, sondern Bormagnesium von verschiedener Zus. und verschiedenem Verhalten gegen Säuren. Chlorwasserstoffsäure entwickelt mit Bormagnesium borhaltiges Wasserstoffgas, es entweder gänzlich oder unter Hinterlassung eines Rückstandes lösend, welcher letztere eine feste Verbindung des Bors mit dem Wasserstoff ist. Gemäfs dem sauren Charakter des Bors ist die Reduktion stets von der Bildung borsauren Salzes begleitet. Ein Monoxyd des Bors scheint nicht zu existieren. | — |
| Al 27,04. Aluminiumoxyd giebt beim Erhitzen mit Magnesium unter Aufglühen und Volumvermehrung ein dunkelfarbiges Pulver, welches je nach der Menge des angewendeten Reduktionsmittels das Aluminium entweder als feinzerteiltes Metall oder in Gestalt einer bisher unbekannt gewesenen Oxydationsstufe, eines Monoxydes, enthält. Die Bildung der letzteren ist gemäfs dem sauren Charakter des Aluminiums jederzeit begleitet von derjenigen von Magnesiumspinell. | — |
| Sc 43,97. Fehlt. | — |
| — | Ga 69,90. Von zischendem Geräusch und teilweisem Fortschleudern der Masse begleitete Reduktion. |
| Y 88,90. Ruhig verlaufende, mit schwacher Glüherscheinung und Schwärzung der Masse verbundene, anscheinend vollkommene Reduktion. | — |
| — | In 113,60. Heftig verlaufende, von Zischen und Feuererscheinung, sowie von schufsartigem Fortschleudern der M. und Zertrümmerung des Glasrohres begleitete Verpuffung. Durch Anwendung eines beschränkten Magnesiumzusatzes läfst sich die Bildung einer niedrigeren Oxydationsstufe nicht herbeiführen. |
| La 138,00. Von ziemlich lebhafter Glüherscheinung begleitet, sonst aber ruhig verlaufende, anscheinend vollkommene Reduktion. | — |
| Yb 172,60. Fehlt. | — |
| | Tl 203,70. Zerfall des Thalliumoxyds in Oxydul und Sauerstoff noch unterhalb der zum |

| Hauptgruppe. Oxyde $R_2O_3$. | Nebengruppe. Oxyde $R_2O_3$. |
|---|---|
| — | Eintritt der Reduktion erforderlichen Temperatur. Das gebildete Thalliumoxydul erleidet keine oder doch nur unvollkommene Reduktion durch Magnesium, dagegen vermag dieses die Reduktion des kohlensauren Thalliums sehr leicht unter Explosion zu bewirken. |
| Die Intensität, mit welcher Magnesium auf die Oxyde der Elemente der Hauptgruppe einwirkt, zeigt mit dem Anwachsen des Atomgewichtes eine wenn auch nur geringe Steigerung. Beim Bor tritt die Neigung, sich mit Magnesium, bez. Wasserstoff, zu verbinden, unverkennbar zu Tage, aufserdem verrät sich dessen saurer Charakter durch die gleichzeitige Bildung von borsaurem Salz. Ebenso ist die Reduktion des Aluminiumoxydes, die bei Magnesiummangel nur bis zur Bildung einer niedrigeren Oxydationsstufe vorschreitet, von der Entstehung eines Aluminates begleitet. | Die reduzierende Wirkung des Magnesiums auf die Oxyde der Elemente der Nebengruppe ist eine sehr heftige und steigert sich mit dem Atomgewichte. Die Ausnahme, welche das Thallium macht, darf als eine nur scheinbare, in dem vorzeitigen Zerfall des Thalliumoxyds begründete angesehen werden. |

Von Einzelheiten sei erwähnt: *Bor.* Bei Reduktion von Borax scheint die Rk. im wesentlichen nach:

$$3Na_2B_4O_7 + 21Mg = 4Na + 2NaBO_2 + 17MgO + 2Mg_2Br$$

zu erfolgen. Gleichzeitig entsteht aber auch ein wasserstoffhaltiger Körper, den Vf. für festen Borwasserstoff, $B_2H$, hält. Derselbe wird nicht von HCl, wohl aber von Königswasser und Bromwasser gelöst. $HNO_3$ (D. 1,4 oder mehr) wirkt unter Entflammung und nicht selten unter Bildung von Borsäureringen. $HMnO_4$, $HAuCl_4$, $H_2PtCl_6$, $AgNO_3$ etc. werden reduziert. Bei beginnender Rotglut zerfällt die Verb. in die Bestandteile.

Auch ein *gasförmiger Borwasserstoff* existiert, wurde aber noch nicht rein erhalten. Derselbe besitzt einen weichlichen, faden Geruch, brennt mit grüner Flamme, giebt keinen Spiegel, reduziert Silbersalz nicht. Die Verb. ist dem Wasserstoff beigemischt, welchen Säure aus dem Bormagnesium entwickelt, welches sich aus Borsäure oder Borax durch Mg bildet.

*Aluminium.* Das *Monoxyd* war stets mit Spinell gemischt u. von diesem nicht völlig zu trennen. Für das Glühprodukt aus $Al_2O_3$ und Mg berechnet Vf. die Zus.:

| | | |
|---|---|---|
| AlO . . . | 42,83 | löslich in HCl |
| MgO . . | 21,27 | |
| $MgAl_2O_4$ . | 26,71 | unlöslich in HCl |
| $Al_2O_3$ . . | 8,35 | |
| | 99,16. | |

Die in HCl unl. Teile waren durch Behandeln mit einer Lsg. von borwolframsaurem Kadmium (D. 3,2) mechanisch trennbar.

Vf. erinnert an eine Arbeit von Stelzner und Schulze (MJa. 1881. I. 120) über die Umwandlung der Zinkmuffeln in Zinkspinell und Tridymit, und glaubt, dafs die eigentümliche Blaufärbung der Zinkmuffeln durch AlO oder ein Silikat derselben bedingt sei. Zn-Staub wirkt freilich im Wasserstoffstrome nicht auf Thonerde, mit der er gemengt ist, ein. Schliefslich wird daran erinnert, dafs in mineralogischen

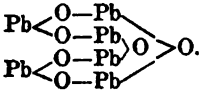
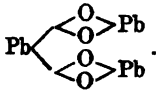
Kreisen die Atomgruppe AlO in vielen Mineralien angenommen wird. Diaspor, AlO.OH, Spinell, $(AlO)_2Mg$. (B. **27**. 772—92. 24/3. [24/2.] Freiberg i/S. Laborat. d. Bergakademie.) WAGNER.

**G. Geisenheimer** und **F. Leteur**, *Neue Krystallform des Chlorammoniums.* Bei der Darst. von Iridium nach der Methode von DEVILLE und DEBRAY wäscht man die Doppelchloride von Platinmetallen mit Chlorammonium mit einer kons. Lsg. des letzteren Salzes aus. Diese Waschwässer setzen, sich selbst überlassen, voluminöse, braun bis hellrot gefärbte Krystalle ab, welche spitze Rhomboëder sind. Ihre chemische Analyse bewies, daſs sie wesentlich aus Chlorammonium bestehen, verunreinigt mit sehr geringen Mengen von Rutheniumchlorid. LE BEL hat früher bereits darauf hingewiesen, daſs das Chlorammonium möglicherweise noch in einer zweiten Form bestehen könne, und Vf. glauben, daſs sie diese zweite Form, die durch eine leichte Verunreinigung beständig gemacht worden ist, in den Händen gehabt haben. (Cr. **110**. 576—77. [17/3.*].) SACHSSE.

**A. Ditte**, *Einwirkung der Schwefelsäure auf Aluminium.* Es ist bekannt, daſs verd. und k. Schwefelsäure ohne Einw. auf Aluminium zu sein scheint, obgleich die Bildung von Aluminiumhydroxyd 195,8 Cal. entwickelt und deshalb dieses Metall bei gewöhnlicher Temperatur W., und in viel höherem Grade verd. Säuren zers. müſste. Vf. zeigt nun, daſs sich dies in der That so verhält, und daſs, wenn ein in verd. Schwefelsäure getauchtes Aluminiumblättchen scheinbar unangegriffen bleibt, dies auf der Thatsache beruht, daſs es sich in den ersten Augenblicken mit einer zusammenhängenden Schicht Wasserstoff bedeckt, welche die Berührung mit der Fl. verhindert, oder sie wenigstens schwierig macht. (Cr. **110**. 573—76. [17/3.*].) SACHSSE.

**Gerhard Krüss** und **Hermann Mohrat**, *Untersuchungen über das Beryllium.* I. Zur Aufschlieſsung wurde der Beryll gepulvert, mit $H_2SO_4$ zersetzt, die Lsg. in überschüssiges Ammoniumcarbonat eingeträufelt, das Filtrat wurde zunächst nach WEEREN, dann nach GMELIN-SCHAFFGOTSCH weiter behandelt. Zuletzt wurde nach A. ZIMMERMANN's Methode verfahren (Inaug.-Diss. Berlin. **87**.). Die so erhaltene Beryllerde ist rein weiſs, l. sich aber in HCl mit gelber Farbe. Durch mehrtägiges Stehen mit viel Schwefelammon kann auch der letzte Rest Fe abgeschieden werden, u. das nun völlig reine *Berylloxyd* löst sich in HCl farblos. II. *Metallisches Beryllium* wird durch Reduktion mit Mg nicht rein erhalten, es enthält stets Silicium. Aus dem Fluorberyllkalium wird es durch die berechnete Menge Na im Stahltiegel unter NaCl bei mittlerer Rotglut rein erhalten, u. zwar teils in kleinen hexagonalen Krystallen, teils pulverförmig u. dann etwas eisenhaltig. III. Mit steigendem Atomgewichte nimmt in jeder Gruppe des periodischen Systemes der basische Charakter der Oxyde zu, demnach war zu erwarten, daſs BeO eventuell auch schwach saure Eigenschaften zeigen wird, jedenfalls aber nur eine schwache Base ist. Die Verss. der Vff. beweisen, daſs *Beryllate* der Formel $Be(OR')_2$ zwar existieren, aber schon durch $CO_2$ so leicht zersetzt werden, daſs sie völlig rein nicht zu erhalten waren. Der nur schwach basische Charakter der Beryllerde zeigt sich in der leichten Zersetzlichkeit des neutralen *Berylsulfites* $BeSO_3$, dasselbe zersetzt sich schon beim Lösen in W. Erhalten wurde es durch Lösen von $Be(OH)_2$, welches mehrfach mit A. ausgewaschen war, in mit $SO_2$ gesättigtem A. und Verdunsten der Lsg. über $P_2O_5$ im Vakuum. ATTERBERG's, aus wässeriger Lsg. erhaltenes Salz ist $BeSO_3.BeO$. Auch ein *basisches Beryllborat* wurde erhalten, dasselbe besitzt die Formel $5BeO.B_2O_3$ und wird durch Fällung einer salzsauren Lsg. von Beryllerde mit Boraxlösung oder durch $Na_2CO_3$ u. viel freie Borsäure erhalten. IV. Eine Revision des Atomgewichtes läſst vorläufig wahrscheinlich erscheinen, daſs dasselbe noch etwas niedriger als 9,08 ist, welchen Wert NILSON u. PETTERSSON fanden. (B. **23**. 727—37. 24/3. [1/3.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

**Georg Kassner**, *Die Oxyde des Bleies.* Für die Konstitution des gelben Blei-

oxydes acceptiert Vf. die Formel GEUTHER's $Pb<^{O-Pb}_{O-Pb}>O$, für die des roten die Formel:  . Von der den Erdalkaliplumbaten des Vf.s (**90**. I. 577) zu Grunde liegenden o-Bleisäure, $Pb(OH)_4$, leitet sich durch Austritt von 1 Mol. W. die Metableisäure $O{=}Pb(OH)_2$ her, die bei der Elektrolyse von Bleisalzlösungen entsteht. Deren Bleisalz ist das Bleisesquioxyd, $O{=}Pb<^{O}_{O}>Pb$, während die Verbindung $Pb_3O_4$ ein Salz der Orthobleisäure ist von der Formel:  . Das Bleisuperoxyd ist das Anhydrid der Ortho- und der Metableisäure. Ähnliche — ziemlich willkürliche — Strukturformeln nimmt Vf. auch für die Verbb. $Pb_4O_5$ und $Pb_5O_7$ an. (Ar. **228**. 171—78. Breslau.) BODLÄNDER.

**J. Fogh**, *Bildung von Bleihyposulfit.* Man bereitet das Salz durch Mischung gleicher Äquivalente von Bleiacetat und Natriumhyposulfit in verd. Lsg., wobei ein krystallinischer, weifser Nd. entsteht. Bei der Einw. beider Salze im gelösten Zustande (jedes in 2 l pro Äq.) entwickeln sich 2,9 Cal., oder im festen Zustande 4,3 Cal. Nimmt man für die Bildungswärme der unterschwefligen Säure die neuerdings wieder bestätigte Zahl +39,7 Cal. an, so hat man für die Bildungswärme des Bleihyposulfits aus den Elementen den Wert +76 Cal. (Cr. **110**. 522—23. [10/3.*].) SA.

**J. Fogh**, *Zersetzung des Bleihyposulfits.* Koch man dasselbe längere Zeit mit viel W., so zerlegt es sich glatt in Bleitrithionat und in Schwefelblei: $2PbS_2O_3 = PbS + PbS_3O_6$. Beim Erhitzen des Trithionats im trockenen Zustande findet Zers. unter Entwickelung von Schwefeldämpfen und von schwefliger Säure statt. Es ist in W. wl., die verd. Lsg. kann ohne Zers. gekocht werden, beim Eindampfen auf dem Wasserbade erhält man einen Rückstand, der zum Teil aus Bleisulfid u. Sulfat besteht. Das Trithionat l. sich vollständig in einer Lsg. von Natriumhyposulfit, was man zur Bestimmung der Lösungswärme benutzen kann. Vf. fand dieselbe zu −2,5 Cal. bei +10°. Nimmt man an, dafs die Neutralisationwärme der Trithionsäure durch Bleioxyd der der Salpetersäure gleich ist, so erhält man als Bildungswärme des festen Trithionats aus den Elementen +142,6 Cal. Da die Bildungswärme des Bleihyposulfits +76 Cal. (s. o.) und die des Bleisulfids +8,9 Cal. ist, so sieht man, dafs die Zers. des Bleihyposulfits durch Wärme nach der obigen Gleichung für das feste Bleitrithionat keinen thermischen Effekt giebt. (Cr. **110**. 524—25. [10/3.*].) SACHSSE.

**J. Fogh**, *Bleinatriumhyposulfite.* Natriumhyposulfit löst Bleihyposulfit auf, wobei Doppelsalze beider Basen entstehen. Man setzt zu einer Lsg. von Na-Hyposulfit eine Lsg. von Bleiacetat, bis der Nd. permanent wird, und behandelt dann mit A., wobei sich die Fl. in zwei Schichten teilt, deren schwerere, von neuem mit absolutem A. behandelt, sich in einen festen, weifsen, anscheinend amorphen Körper verwandelt. Die Zus. dieses Prod. ist nicht konstant und schwankt je nach den Bedingungen zwischen $PbS_2O_3 + 4NaS_2O_3 + 15HO$ und $18PbS_2O_3 + 10NaS_2O_3 + 35HO$. Schon aus dieser Zus. kann man schliefsen, dafs man es hier wesentlich mit Gemengen beider Salze und nicht mit chemischen Verbb. zu thun hat, und die Bestimmung der Lösungswärme hat diese Vermutung bestätigt. Dasselbe gilt wohl auch für alle anderen Salze, die man auf ähnliche Weise schon früher dargestellt hat. Wendet man dagegen verd. Lsgg. an, so erhält man durch verd. A. einen weifsen, gelatinösen Nd., welcher allmählich krystallinisch wird und der Formel $PbS_2O_3 + 2NaS_2O_3$ entspricht. Dieses Salz wurde von LENZ untersucht und ist nach seiner Lösungswärme kein Gemisch, sondern eine wahre Verb., wahrscheinlich die einzige, welche besteht. (Cr. **110**. 571—73. [17/3.*].) SACHSSE.

**Wilhelm Kwasnik**, *Das Calciumplumbat und seine Verwertung zur Aschenbestimmung von vegetabilischen Substanzen, Nahrungs- und Genufsmitteln.* Durch

Abgabe von Sauerstoff bei mäfsiger Erwärmung befördert das Calciumplumbat die Veraschung; bei 20 Minuten langem Glühen wird das Calciumplumbat quantitativ regeneriert, so dafs eine genaue Aschenbestimmung ermöglicht und wesentlich erleichtert wird. (Ar. **228**. 178—82. Breslau. pharmaz. Lab.) BODLÄNDER.

**L. Astre**, *Ein neues Kaliumwismutjodid.* Vf. wollte das Doppelsalz $BiJ_3.JK.2H_2O$ darstellen, welches man gewöhnlich nach seinem Entdecker das NICKLÈS'sche Salz nennt. Bei der Darstellung nach der Vorschrift von NICKLÈS erhielt Vf. ein Gemenge von Krystallen dieses Salzes mit überschüssigem Wismut, Chlorkalium etc. und wollte daher zur Trennung Lösungsmittel anwenden. Die meisten derselben wirkten aber entweder gar nicht oder brachten eine offenbare Zers. des gewünschten Salzes hervor, und nur der Essigäther wirkte ohne Zers. lösend. Man erhält aus dieser Lsg. Krystalle von demselben Aussehen wie vorher, welche indes die Zus. $(BiJ_3)JK$ und nicht die von NIKLÈS angegebene Zus. hatten. Da die von NIKLÈS angegebene Darstellungsweise zu langwierig ist, so wandte Vf. Erwärmung an. Das Gemenge von Wismut, Jod und Chlorkalium wird in einer verschlossenen Flasche 24 Stunden lang auf 100° erwärmt. Nach Verlauf dieser Zeit ist das Jod verschwunden, und man erhält nach Abkühlung der Fl. auf gewöhnliche Temperatur eine braune, krystallinische M., aus welcher man mit Essigäther das gesuchte Doppelsalz auszieht, das nach dem freiwilligen Verdunsten dieses Lösungsmittels in Krystallen erhalten wird. (Cr. **110**. 525—27. [10/3.*].) SACHSSE.

## Organische Chemie.

**A. Gorboff** und **A. Kessler**, *Über die Einwirkung von Jodoform, Methylenjodid und Jod auf Natriumisobutylat.* Analog der Entstehung von Methylenjodid, Akrylsäure, $CH_2{=}CHCO_2H$, und Äthylmilchsäure, $CH_3.CH(OC_2H_5).CO_2H$, bei der Einw. von Natriumäthylat auf Jodoform (A. BUTLEROW, A. **114**. 204; **118**. 325) erhält man aus Natriumisobutylat und Jodoform unter anderen Prodd. Methylenjodid und Dimethylakrylsäure, $C_5H_8O_2$, welch' letztere zum Isobutylalkohol in demselben Verhältnisse steht, wie die Akrylsäure zum Äthylalkohol, und ist demnach die Rk. zwischen den Alkoholen und Jodoform eine allgemeine zur Bildung von Säuren der Akrylsäurereihe, wenigstens von bestimmter Struktur. In heftiger Rk. erhielten Vff. bei Zugabe von Jodoform zu der erwärmten isobutylalkohol. Lsg. von Natriumisobutylat folgende Verbb.: 1) Ameisensäure; 2) Isobuttersäure; 3) Dimethylakrylsäure und 4) $\alpha$-Isobutoxyisobuttersäure; 5) Oktolakton, $C_8H_{14}O_2$; 6) Methylisobutyloxyd, $CH_3OC_4H_9$ und 7) Diisobutylmethylenäther, $CH_2(OC_4H_9)_2$, und 8) $\alpha$-Isobutoxyisobutyraldehydalkoholat, $C_{12}H_{26}O_3$, von welchen die Körper 1, 3, 6 und 7 aus dem Jodoform entstehen, während die Produkte 2, 4, 5 und 8 sich vom Isobutylalkohol ableiten. Das Jodoform wird hierbei zunächst zu Methylenjodid (Entstehung von Diisobutylmethylenäther) und hierauf zu Methyljodid (Entstehung von Methylisobutyläther) reduziert, wobei der Wasserstoff dem Alkohol (Alkoholat) entnommen wird. Nach den Gleichungen:

$$CHJ_3 + C_4H_9ONa = CH_2J_2 + C_4H_8O + NaJ$$

und

$$CH_2J_2 + C_4H_9ONa = CH_3J + C_4H_8O + NaJ,$$

bildet sich hierbei Isobutyraldehyd, welcher aber unter dem Einfluſs von Alkalien zu Isobuttersäure, $C_4H_8O_2$, oxydiert wird. Das *Oktolakton*, $C_8H_{14}O_2$ (K. 132—134° bei 36 mm, farblose, in W. wl. Fl., isomer mit den in B. **15**. 1852 und A. **216**. 43 beschriebenen Verbb.) erscheint als ein Derivat eines Kondensationsprod. des Aldehyds, $(CH_3)_2CH.CHO$, und kommen demselben je nach der Art der Kondensation folgende Formeln zu:

$(CH_3)_2CH.\underset{O}{CH}.CH_2.\underset{CO}{CH}.CH_3$ oder $(CH_3)_2\underset{O}{C}.CH_2.\underset{CO}{C}(CH_3)_2$.

Die Bildung der Verb. $C_{12}H_{20}O_3$ oder $(CH_3)_2C(OC_4H_9)CH(OC_4H_9)(OH)$ (K. 122—125° bei 36 mm, farbl. Fl.), welche als ein *Isobutylalkoholat* des *α-Isobutoxyisobutyraldehyds* erscheint, erklärt sich durch die Annahme, daſs in der Gruppe $(CH)'''$ des Isobutyraldehyds H durch J ersetzt wird, hierauf der entstandene Jodaldehyd sich mit dem Alkohol verbindet und sein Jod beim Einwirken des Isobutylats mit der Gruppe $(OC_4H_9)'$ vertauscht. — Hinsichtlich der Bildung von Jodaldehyd wird möglicherweise der Wasserstoff durch Jod direkt auf Kosten des Jodoforms, welches im Methylenjodid übergeht, ersetzt, oder die hohe Temperatur bewirkt die Zers. des Jodoforms unter Ausscheidung von Jod, welch' letzteres dann bei Ggw. von Alkalien direkt substituierend einwirkt. Eine auf Grund der letzteren Erklärung angestellte Untersuchung der Einw. von freiem Jod auf das Isobutylat (in einer Lsg. von Isobutylalkohol) lieferte der Voraussetzung gemäſs als Hauptprodukt den Körper $C_{12}H_{20}O_3$, ferner Isobuttersäure, Oktolakton und wahrscheinlich auch Isobutyloxyisobuttersäure, und da dieselben sauren Produkte auch bei der Einw. von Methylenjodid auf Natriumisobutylat entstehen, so gehen in allen drei Fällen identische Prozesse vor sich. — Die Entstehung der *β-Dimethylakrylsäure*, $(CH_3)_2C{=}CH.CO_2H$ (F. 69,5—70°, K. 194 bis 195°, meſsbare Prismen aus W.), (s. o.), schlieſslich läſst sich durch die Vorstellung erklären, daſs der gegenseitige Austausch von Jodoform und den Alkoholaten bei der Bildung eines unbeständigen Substitutionsprod. von zwei Jodatomen stehen bleibt, so daſs der Körper $(CH_3)_2CH{-}CH_2{-}O{-}CHJ{-}OC_4H_9$ entsteht. Letzterer verliert dann unter dem Einfluſs von Alkoholat „Jodwasserstoff", das hierbei entstandene Oxyd I addiert $C_4H_9OH$, das Additionsprod. II geht unter Verlust der Alkoholelemente in eine ungesättigte Säure III über, die ihrerseits durch eine Isomerisation die Dimethylakrylsäure IV resultieren läſst.

I

$CH_3{-}\underset{CH_2}{CH}{-}CH_2{-}\underset{CH(OC_4H_9)}{O}$;

II

$CH_3{-}\underset{CH_2{-}CH(OH)(OC_4H_9)}{CH}{-}CH_2{-}OC_4H_9$;

III

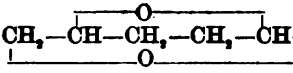
$\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\!>\!C{-}CH_2.CO_2H$;

IV

$\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\!>\!C{=}CH.CO_2H$.

Möglicherweise ist die Dimethylakrylsäure durch die Formel III auszudrücken. — Daſs bei der Einw. von Jodoform auf Phenolate aromatische Oxyaldehyde entstehen, während bei den Alkoholaten die entsprechenden Säuren resultieren, liegt daran, daſs die Oxyaldehyde (deren Derivate) der Fettreihe als weniger stabile Verbb. unter gewissen Bedingungen eine weitere Veränderung erleiden. (Jpr. [2.] **41**. 224—65. 26/2. Lab. des Prof. Butlerow.) Wachter.

**Sergius Reformatzky**, *Erstes Oxyd des vierwertigen Alkohols aus Diallyl.* Durch Einw. von unterchloriger Säure auf Diallyl, $C_6H_{10}$, Behandeln des so entstandenen Dichlorhydrins, $C_6H_{10}(OH)_2Cl_2$, mit trockenem Kali und Erwärmen des bei letzterer Rk. resultierenden Diallyldioxyds mit Wasser sollte man Hexylenerythrit, $C_6H_{10}(OH)_4$, erwarten. Letzterer Körper entsteht nun entweder intermediär und verliert durch den Einfluſs unbekannter Ursachen ein Molekül Wasser, so daſs das *erste Oxyd des Hexylenerythrits*, $CH_2{-}CH.OH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH.OH{-}CH_2$, (schwer bewegliche bittere Fl.), resultiert, oder dieses erste Oxyd entsteht dadurch, daſs infolge verschiedener Verbindungsweise der HClO zunächst folgendes Chlorhydrin, $CH_2.Cl{-}CH.OH{-}CH_2{-}CH_2{-}CHCl{-}CH_2.OH$, resultiert, welches durch Einw. von KOH das Dioxyd:



liefert, welches seinerseits nur ein Mol. W. unter Bildung zweier sekundärer Alkoholgruppen aufzunehmen fähig ist. Es muſs sonach das erste Oxyd des Erythrits aus Diallyl den nämlichen laktonartigen Oxyden wie auch das Oxyd des fünfwertigen Alkohols aus Diallylcarbinol (**90**. I. 381) zugezählt werden. Aus letzterem Grunde sowohl, als auch in Übereinstimmung mit dem Grundsatze von ELTEKOFF, daſs die Oxyde, in welchen der Sauerstoff die am meisten hydrogenisierten Atome bindet, auch am schwersten W. aufnehmen, entschied sich Vf. von den vier möglichen Formeln des Oxydes $C_6H_{10}O(OH)_2$ für die oben gegebene. Nach den Unterss. von S. PRZYBYTEK geht letzteres Oxyd beim längeren Erhitzen (100°) mit W. wenigstens teilweise in Hexylenerythrit über, was Vf. nicht finden konnte; dagegen läſst sich nach E. WAGNER der *Hexylenerythrit*, $C_6H_{10}(OH)_4$ (F. 95,5°, krystallin.) aus Diallyl mittels Kaliumpermanganat gewinnen. Schlieſslich erwähnt Vf. noch folgende zwei von PRZYBYTEK beschriebene Erythrite: 1) $C_6H_{14}(OH)_4$ (nach Vf. vielleicht $C_6H_{14}O(OH)_2$), eine dicke, bittere, in W. u. A. ll. Fl., erhalten aus Diisobutylen. 2) Erythrit aus Diisokrotyl, welcher in Prismen (geruchlos, süſslichbitter) krystallisiert, die nach dem Verwittern ein Pulver, $C_6H_{10}O_2$ (F. 152—154°), darstellen. Letzteres ist sehr wahrscheinlich das Anhydrid des Erythrits. (Jpr. [2.] **41**. 278—84. 26/2. Kasan. Lab. d. Prof. ALEX. SAYTZEFF.) WACHTER.

**J. Meunier**, *Monobenzoë- und Dibenzoëacetale des Sorbits*. 1. *Monobenzoëacetal*, $C_6H_{12}O_5(C_7H_5O)$, erhält man, wenn Sorbit in Berührung mit Benzaldehyd in einer schwachsalzsauren Fl. kommt. Die Verb. scheidet sich in groſsen, wasserfreien Krystallen ab, welche ohne Zers. schm. Indes ist der F. nicht konstant. Erhöht man die Temperatur langsam, so liegt derselbe zwischen 163 und 164°, bei raschem Erhitzen beginnt das Schmelzen erst zwischen 172—175°. Beim Erhitzen der Verb. in schwach angesäuertem W. tritt Zers. unter Freiwerden von Benzaldehyd ein. 2. Dibenzoëacetal, $C_6H_{12}O_4(C_7H_5O)_2$. Fügt man zu einer konz. Sorbitlösung ihr Volum Salz- oder Schwefelsäure u. Benzaldehyd, so scheidet sich eine feste, weiſse, amorphe, in W. unl. M. ab, die aus zwei Verbb. besteht. Die eine ist, wenn auch sehr schwer, in sd. W. l. und bildet beim Abkühlen der Lsg. eine durchsichtige Gallerte, die andere ist ein weiſses, vollkommen unl. Pulver u. besteht aus dem gesuchten Diacetal. Dasselbe ist nicht bloſs in reinem W., sondern auch in mit Schwefelsäure angesäuertem W. unl. und durch letzteres nicht zersetzbar, F. 162°. Über die andere gallertartige Substanz kann Vf. noch nichts bestimmtes aussagen, sie läſst sich trotz ihrer physikalischen Eigenschaften leicht filtrieren und trocknen, wird aber schon durch die geringste Spur Säure leicht in Aldehyd und Sorbit zersetzt. (Cr. **110**. 577—80. [17/3.*].) SACHSSE.

**Ch. Cloez**, *Oxytetrinsäure*. Vf. hat sich mit der von DEMARÇAY entdeckten Oxytetrinsäure beschäftigt, welcher der Genannte die wenig wahrscheinliche Formel $(C_4H_4O_3)_2H_2O$ gegeben hat. Die Säure wurde nach der Vorschrift von DEMARÇAY durch Behandlung von Methylacetessigester mit Br und alkohol. Kali gewonnen. Übrigens kann man letzteres auch durch wss. Kali und selbst Barytwasser ersetzen. Die alkal. Lsgg. wurden dann durch verd. Säuren zers. Die Bildung der Oxytetrinsäure erfolgt nach folgenden Gleichungen:

$$\underset{\text{Methylacetessigester.}}{CH_3CO.CH(CH_3).COOC_2H_5} + 2Br_2 = \underset{\text{Dibrommethylacetessigester.}}{C_6H_8Br_2O_3(C_2H_5)} + 2HBr;$$

$$C_6H_8Br_2O_3.C_2H_5 + 2H_2O = C_2H_6O + \underset{\text{Oxytetrinsäure.}}{C_6H_8O_4} + 2HBr,$$

Der Dibrommethylacetessigester verseift sich auch beim Erhitzen mit W. sehr leicht, indes bilden sich unter dem Einflusse der HBr schwarze Produkte. Letzteres tritt nicht mehr ein, wenn man zur Neutralisation der HBr Bariumcarbonat zusetzt. Man erhält so Oxytetrinsäure, aber dieselbe ist nur ein sekundäres Prod. der Rk., denn

sie ist in diesem Falle von einer anderen Säure begleitet, einem sauren Äther der Oxytetrinsäure, $C_7H_{10}O_4$, welcher farblose Prismen bildet und bei 67—68° schm. Das Silbersalz desselben, $C_7H_9AgO_4$, krystallisiert in farblosen Nadeln, welche sich am Lichte wenig ändern. Behandelt man den sauren Äther mit Kali, so erhält man Oxytetrinsäure. Als Vf. versuchte, den sauren Äther aus der Oxytetrinsäure durch Einleiten von HCl in die alkoh. Lsg. wiederzugewinnen, erhielt er den Diäthyläther $C_9H_{14}O_4$. (Cr. **110**. 583—86. [17/3.*].) SACHSSE.

**Iw. Ossipoff**, *Synthese des α-β-Diacetylpropionsäureäthers.* WELTNER hat (B. **17**. 66) schon die Synthese dieses Körpers auszuführen versucht, dessen sich PAAL (B. **17**. 2765) zur Ausführung einer seiner zahlreichen Synthesen in der Furfurolreihe bediente. Dem Vf. erschien indes das Verfahren nicht geeignet, weshalb er einen anderen Weg einschlug. Man geht von dem Natriumacetylessigsäureäther aus. Läfst man auf die äquiv. Menge desselben 1 Mol. Monochloraceton in A. gelöst einwirken, so erfolgt:

$$CH_3.CO.CHNa.COOC_2H_5 + ClH_2C.CO.CH_3 = NaCl + C_2H_5OCH_2.CHC_2H_2O.COOC_2H_5.$$

Die Rk. ist beim Erwärmen auf dem Wasserbade sehr lebhaft und geht glatt von statten. Statt das Prod. der Rk., wie WELTNER, mit W. zu fällen, entfernt man das NaCl durch Filtration und destilliert unter vermindertem Drucke. Vf. hat die Verbrennungswärme des Äthers bestimmt, ohne indes zu ganz übereinstimmenden Zahlen zu gelangen, weshalb er später darauf zurückkommen will. (BPar. [3.] **3**. 326—28.) S.

**P. Corbetta**, *Gehalt an flüchtigen Fettsäuren in der ranzigen Butter.* Über die Frage, ob der Gehalt an unl. oder an flüchtigen Fettsäuren beim Ranzigwerden der Butter sich ändere, sind widersprechende Beobachtungen veröffentlicht worden. Aus seinen eigenen Verss. schliefst Vf., dafs der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren beim Ranzigwerden der Butter eine entschiedene progressive Abnahme zeigt, dafs aber die Abnahme eine jedenfalls nicht sehr bedeutende ist, und dafs aus der ranzigen Butter auch durch Waschen mit W. oder mit Natriumdicarbonatlsg. keine flüchtigen Fettsäuren entfernt werden. (ChZ. **14**. 406. 26/3.) SACHSSE.

**Th. Zincke** und **Fr. Küster**, *Über die Einwirkung von Chlor auf Brenzkatechin und o-Amidophenol.* III. Die Vff. haben früher (**88**. 1382) eine Oxysäure: $\begin{matrix}CCl_2—CCl_2\\ CCl=CCl\end{matrix}>C<\begin{matrix}OH\\ COOH\end{matrix}$ beschrieben, welche aus Hexachlordiketo-R-hexen entsteht und beim Erhitzen leicht und vollständig in eine höher schm. isomere übergeht. Diese ist der anderen sehr ähnlich, vor allem keine Ketonsäure, sondern ebenfalls eine Oxycarbonsäure, und geht ebenfalls durch Oxydation in ein Keton, $C_5Cl_6O$, dies durch Alkali in eine neue Säure, $C_4Cl_5.COOH$, über. Letztere ist aber im Gegensatze zu der früher beschriebenen isomeren sehr unbeständig und geht schon durch gelindes Erwärmen der wss. Lsg. in eine Verb. $C_4HCl_5$ über.

Wären die ersten Säuren, $C_5Cl_6(OH)COOH$, nur geometrisch isomer, so müfsten sie gleiche Oxydationsprodukte liefern, es mufs also Strukturverschiedenheit vorliegen. Diese kann bedingt sein in der Natur des Kohlenwasserstoffes $C_5H_6$ oder in der Stellung seiner Substituenten, besonders des Cl zum OH. Die Vff. gelangen bei der Diskussion der Verhältnisse zu dem Schlusse, dafs den Säuren, resp. Ketonen die Formeln:

$\begin{matrix}CCl=CCl\\ CCl_2—CCl_2\end{matrix}>C(OH).COOH$ $\qquad$ $\begin{matrix}CCl—CCl_2\\ CCl—CCl_2\end{matrix}>C(OH)COOH$

$\begin{matrix}CCl=CCl\\ CCl_2—CCl_2\end{matrix}>CO$ $\qquad$ $\begin{matrix}CCl—CCl_2\\ CCl—CCl_2\end{matrix}>CO$

zukommen. Sie nehmen also Umlagerungen an, wie sie BAEYER für die hydrierten Terephtalsäuren schildert. Eine Umlagerung in wss. Lsg., also event. unter dem

Einflusse des W., ist allerdings hier nicht ausführbar; es entsteht beim Kochen mit W. aus beiden Säuren derselbe chinonartige Körper. Während aber bei den Säuren eine stabile und eine labile Form vorliegt, ist dies bei den Ketonen nicht der Fall. Eine vollkommene Überführung gelingt hier nicht, es tritt Gleichgewichtszustand ein.

Die Unterss. von BAEYER (**89**. II. 31) und RUPE (**90**. I. 638) zeigen, daſs Verschiebungen doppelter Bindd. vorkommen, es war deshalb der durch Red. der Säure $C_4Cl_5.COOH$ zu Propylidenessigsäure (**89**. I. 510) für die Struktur der Säure $C_4Cl_5.COOH$ erbrachte Beweis nicht ganz stichhaltig, da die isomere Äthylidenpropionsäure vorliegen, oder diese sich zunächst gebildet und in Propylidenessigsäure umgelagert haben kann. Aufklärende Versuche sind begonnen.

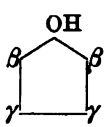
Während die Isomerie der Säuren $C_5Cl_6(OH)COOH$ und der Ketone durch obige Formeln befriedigend sich darstellt, ist es noch nicht möglich gewesen, etwas über die neue Säure $C_4Cl_5.COOH$ festzustellen. Allerdings giebt sie ein saures Reduktionsprodukt von der annähernden Zus. der Propylidenessigsäure, aber dieses Prod. wirkt stark reduzierend, und seine Konstitution bleibt aufzuklären.

Versuche, die Formeln der Oxysäuren und Ketone experimentell zu begründen, hatten wenig günstige Resultate.

$PCl_5$ giebt mit den Säuren isomere Phosphorsäureäther, $C_5Cl_6<\begin{matrix}COOH\\OPO(OH)_2\end{matrix}$, mit den Ketonen zwar dasselbe Chlorid $C_5Cl_8$, aber erst bei hoher Temperatur, welche Umlagerungen nicht ausschlieſst. $H_2SO_4$ sollte Ketonsäuren liefern, die unbefriedigenden Ergebnisse sind vielleicht durch die Unbeständigkeit der neuen Säuren bedingt.

Ammon reagiert mit beiden Ketonen, das erste bildet eine Base, vielleicht $\begin{matrix}CCl{=}CCl{-}CO\\ |\qquad\qquad\quad |\\ CCl_2{-}ClCH{-}NH\end{matrix}$, das zweite das Amid der zu dem anderen Keton gehörigen Säure $C_4Cl_5COOH$, aus welcher es auch zu erhalten war. Diese Überführung erfolgt leidlich glatt und beweist jedenfalls die nahen Beziehungen zwischen beiden Ketonen, die Erklärung des Vorganges ist freilich schwierig.

Cyanwasserstoff giebt mit dem zweiten Keton ein Oxycyanid, dessen Überführung in eine Oxysäure noch nicht gelungen ist.




*γ-γ-Hexachlor-R-pentenoxycarbonsäure*, $C_6Cl_6HO_3$, bildet sich aus der isomeren bei 120—130°, schneller bei etwas höherer Temperatur, F. 186° u. Zers., wl. in Bzn., ll. in h. Bzl., daraus in Nadeln, benzolhaltige Prismen aus Bzn. u. Bzl., ll. in Essigsäure, $(C_5Cl_6OH.COO)_2Ba + H_2O$, Nadeln, *Acetylverb.*, $C_5Cl_6(OC_2H_3O)COOH$, F. der trockenen Verb. 130°, ihr Ba-Salz, $[C_5Cl_6(OC_2H_5O)COO]_2Ba$, Flitter aus W., zll. in W., leichter in A. u. Ä., ihr Methylester, $C_5Cl_6(OC_2H_3O)COOCH_3$, Prismen aus Methylalkohol, F. 119°. *Phosphorsäureäther*, $C_5Cl_6<\begin{matrix}OPO(OH)_2\\COOH\end{matrix}$, durch rasches Erhitzen der Säure mit $PCl_5$ auf 120° und allmähliche Temperatursteigerung auf 180°, Schuppen aus W. durch HCl, F. 170°, lufttrocken, F. 215° u. Zers. vakuumtrocken, zll. in W., wl. in $HCl_4$. Die Umlagerung der β-γ-Säure in die γ-γ gelang, wie oben erwähnt, nicht in wss. Lsg., ebensowenig in indifferenten Lösungsmitteln, wohl aber in trockenem Br bei 100°. (Forts. folgt.) (B. **23**. 812—83. 24/3. [10/3.] Marburg. Univ.-Lab.) WGR.

**R. Nietzki** und **H. Maeckler**, *Über Resorcin- und Orcinfarbstoffe.* Zur Vervollständigung ihrer Mitteilung über WESELSKY's Resorcinfarbstoffe (**90**. I. 31) haben Vff. nun die von WESELSKY aus den Resorcinäthern und aus dem Orcin dargestellten Körper untersucht. Als WESELSKY die Resorcinäthyläther mit salpetrigsäurehaltiger $HNO_3$ in ätherischer Lsg. behandelte, wurden zwei Substanzen erhalten. Die in Ä. l. Substanz erhielten Vff. nur aus dem Monäthyläther, sie bestätigen die Formel $C_{14}H_{11}NO_3$, die Verb. ist der Äthyläther des Resorufins (**90**. I. 31). Die andere Substanz, unl. in Ä., konnten Vff. nicht erhalten, WESELSKY dürfte den Resazurin-

äthyläther erhalten haben. Ein von WESELSKY durch alkohol. HCl aus Resazurin erhaltener Körper — *Diazoresorcindiäthyläther* — ist chlorhaltig u. nicht einheitlich.

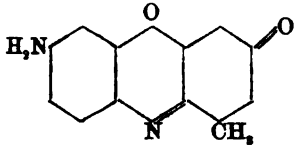
Die aus Orcin durch rauchende $HNO_3$ in äther. Lsg. entstehende Verb. $C_{14}H_{11}NO_3$, *Azoorein* (H. II. 622), ist das Analogon des Resorufins und als *Orcirufin* zu bezeichnen, sein Monacetat, $C_{14}H_{10}NO_3.CO.CH_3$, orangegelbe Nadeln aus A. oder Bzl., F. 204°, Monäthyläther, $C_{14}H_{10}NO_3C_2H_5$, gelbrote Nadeln aus A., F. 269°, durch $JC_2H_5$ aus dem Ag-Salz.

LIEBERMANN's *Farbstoff*, $C_{21}H_{18}N_2O_3$ (H. II, 622), den er aus *Resorcin* durch salpetrigsäurehaltige $H_2SO_4$ erhielt, ist im wesentlichen unreines Orcirufin, man erhält ihn auch durch Erwärmen von Orcin mit Nitrosoorcin in schwefelsaurer Lsg.

*Nitrosoorcin* (H. II. 620) haben die Vff. analog dem Nitrosoresorcin bei niederer Temperatur erhalten, dasselbe bildet gelbe Nadeln, F. 157°. KRAMER's Methode (l. c) giebt zwar Nitrosoorcin, aber nur wenig und unrein.

Chinonchlorimid, $O.C_6H_4.NCl$, wirkt auf Resorcin unter Bildung von Resorufin (**90**. I. 31), eine entsprechende Verb. wurde aus Chinondichlorimid, $C_6H_4(NCl)_2$, und Resorcin nur in geringer Menge, in glatterer Weise aber aus Orcin erhalten.

Die Base $C_{18}H_{10}N_2O_2$, braune Nadeln, unl. in W., l. in A. mit rotvioletter Farbe, dürfte die Formel:



besitzen, das Acetat $C_{18}H_8N_2O_2.CO.CH_3$, braune Nadeln aus Anilin, hat weder basische, noch saure Eigenschaften. Vff. nennen die Base *Orcirufamin*, die entsprechende aus Resorcin *Resorufamin*. (B. **23**. 718—26. 24/3. [10/3.] Basel. Univ.-Lab.) WAGNER.

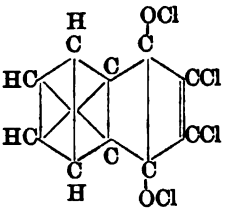
**A. Haller**, *Über die Camphorate des α-Rechts- und Linksborneols*. Die Rechts- und Linkscamphersäuren können als zwei basische Säuren neutrale und saure Äther bilden. Mit Rücksicht aber auf die Konstitution der Camphersäuren, mag man nun die eine oder andere der dafür vorgeschlagenen Formeln annehmen, müssen zwei Reihen saurer Salze bestehen, je nachdem die eine oder die andere Säurefunktion ätherifiziert ist. Verbindet man die aktiven Camphersäuren mit anderen aktiven Körpern, wie mit den α-Rechts- und Linkscampholen, so entstehen weitere Reihen von Verbb., wobei jedem dieser Systeme wiederum ein neutraler u. zwei saure Äther entspricht. Noch vielfältiger werden die Verhältnisse natürlich, wenn man die Isocamphersäuren und die Isocamphole berücksichtigt. Von den vielen, hier denkbaren Verbb. werden in dem Folgenden zunächst nur die Verbb. der Rechtscamphersäure mit den α-Rechts- und Linkscampholen berücksichtigt. *Das Camphorat des Rechtsborneols* erhält man durch Erhitzen eines Gemenges von 2 Mol. Rechtsborneol, $\alpha_D = +37°$, und 1 Mol. Rechtscamphersäureanhydrid im geschlossenen Rohre auf 210—215°. Aus der Reaktionsmasse erhält man nach Reinigung, in Ä., Bzl. l., in W. und Alkalien unl., krystallinische Krusten, deren Zus. $C_6H_{14}(CO_2C_{10}H_{17})_2$ der Zus. eines neutralen Camphorats des Rechtsborneols entspricht. Indes ist der Körper nicht einheitlich, da er sich durch fraktionierte Krystallisation in Produkte zerlegen läfst, deren F. zwischen 102—128°, und deren $\alpha_D$ zwischen +30,83° und +52,08° schwankt. Das *saure Camphorat des Rechtsborneols*, $C_6H_{14}(CO_2C_{10}H_{17})(CO_2H)$, wird aus der oben erwähnten Reaktionsmasse durch Schütteln derselben mit Sodalsg. ausgezogen und fällt aus der Lsg. durch Zusatz einer Säure als weifser Nd. Es ist l. in A. und Ä., wl. in PAe., F. 176—178°, $\alpha_D$ zwischen +31 und 40°. Mit Acetylchlorid behandelt, tritt Zers. in Camphersäureanhydrid und ein chloriertes Prod. ein, welches zweifellos Borneolchlorid ist. Die Lsgg. des sauren Äthers fällen Eisenoxydsalze nicht. Die sauren Eigenschaften des Äthers sind gering, indes liefs sich ein Salz $C_6H_{14}(CO_2C_{10}H_{17})(CO_2Na)$ erhalten.

Das *Camphorat des Linksborneols*, $C_6H_{14}(CO_2C_{10}H_{17})_2$, erhält man unter den-

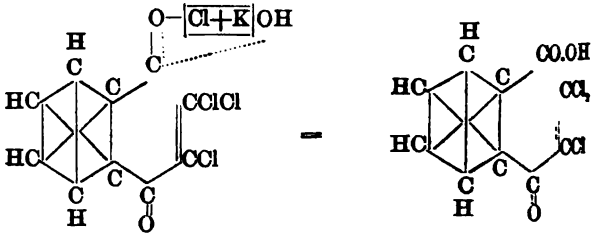
selben Bedingungen wie oben bei Anwendung von Linksborneol, $\alpha_D = -37°$, weiße Nadeln, F. 122°. Das *saure Camphorat des Linksborneols* hat ähnliche Eigenschaften wie das oben erwähnte saure Camphorat des Rechtsborneols. Seine Säurefunktion nähert sich, wie die des letzteren, der der Phenole. (Cr. **110**. 580—83. [17/3.*].) SACHSE.

**Ad. Claus**, LIII. *Über Dichlor-α-naphtochinondichlorid.* Vf. richtet sich gegen die von ZINCKE und COOKSEY (**90**. I. 534) für die von ihm entdeckte und als Dichlor-α-naphtochlorchinon beschriebene Verb. vorgeschlagene Bezeichnung „Tetrachlor-α-diketohydronaphtalin". Diese Verb. I erscheint als ein Chlorchinon in dem Sinne, daſs sich bei ihrer Entstehung aus dem Dichlor-α-naphtochinon durch Addition von Chlor zwei Chloratome an die zwei Chinonsauerstoffatome unter Wiederherstellung der diagonalen Bindung zwischen den zwei Chinonkohlenstoffatomen ebenso angelagert haben, wie die Hydrochinone aus den Chinonen durch Addition von Wasserstoff entstehen. Hierfür spricht u. a. einerseits die Neigung der Chinone, die zentrale Bindung der paraständigen Chinonkohlenstoffatome herzustellen, andererseits die Farblosigkeit des Dichlorids und ferner dessen Fähigkeit, die beiden addierten Chloratome glatt und leicht unter Regeneration des Chinons bei der Einw. von Zinnchlorür wieder abzugeben; auſserdem läſst sich die Überführung der fraglichen Verb. in die Trichloräthenylketon-o-benzoësäure aus der Chlorchinonformel mindestens ebenso einfach erklären, wie aus dem Hydronaphtalinderivat. Durch die Einw. von alkoh. Kalilauge wird nämlich zunächst die eine Chlorochinongruppe (C—O—Cl) (s. u.) in Carboxyl umgewandelt, wobei die Bindungen mit dem zweiten Chlorochinonkohlenstoffatom und dem benachbarten Kohlenstoffatom (CCl) gelöst werden. Die zweite C—O—Cl-Gruppe giebt das Chloratom an die mit einer freien Valenz versehenen CCl-Gruppe ab, so daſs die Gruppen C=O und $CCl_2$ resultieren, und somit die Trichlorakrylsäure II entsteht.

I



II



Schlieſslich weist Vf. darauf hin, daſs seine Dichlorverb. nicht als ein Analogon von BENEDIKT's Bromoxylen aufgefaſst werden könne, da bis jetzt keine solchen mit zwei p-ständigen Kohlenstoffatomen bekannt seien, während doch die ganze Auffassung des Vf's. gerade aus dem Verhalten der beiden Chinonsauerstoffatome, weil sie in p-Stellung zu einander stehen, abgeleitet sei; daſs ferner dem α-Naphtochlorochinon die beiden addierten Chloratome entzogen werden können, während dieser Ersatz bei dem Pentabromresorcin sofort stattfindet, zeigt, wie maſsgebend die p-Ständigkeit der Sauerstoffatome der Chlorochinone ist, wofür sich nur unter Zugrundelegung der Diagonalformel mit zentralen Bindungen in den aromatischen Kernen eine einfache Erklärung und das richtige Verständnis gewinnen läſst. (Jpr. [2.] **41**. 235—91. 26/2. [Jan.] Freiburg i./B. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

**E. Stadelmann**, *Über das beim tiefen Zerfall der Eiweiſskörper entstehende Proteïnochromogen, den die Bromreaktion gebenden Körper.* Ein hohes Interesse beansprucht der eigentümliche, bei der Eiweiſsverdauung durch Trypsinferment in besonders groſser Menge entstehende unbekannte Körper, den man unter dem Namen „Bromkörper" kennt, da er durch Zusatz von Br zum Verdauungsgemisch eine schön rot-violette Verb. liefert, die in W. wl. ist. Vf. nennt die ursprüngliche Substanz,

die bei der tryptischen Verdauung direkt entsteht, *Proteïnochromogen* u. den violetten Körper *Proteïnochrom*. Das Proteïnochromogen ist nach den Unterss. des Vf. ungemein schwefelreich, aber aschefrei, so daſs der Schwefel an organische Substanz gebunden sein muſs. Dasselbe nimmt bei dem Zerfall des Peptons in Leucin und Tyrosin allen S auf, und erst durch seine weitere Zers. kommt dann der S in die Asche. Das Proteïnochromogen für Analysen geeignet zu isolieren, ist bis jetzt vergebens versucht worden, doch kann man dasselbe aus dem Proteïnochrom berechnen. Danach hätte das erstere die Zus. C 61,02, H 6,89, N 13,68, S 4,69, O 13,71. Bei dieser Zus. können wir uns nicht denken, daſs dieser Körper als Gruppe in dem Pepton vorhanden ist, die einfach abgespalten wird, sondern wir müssen uns da komplizierte chemische Vorgänge, besonders synthetische Vorgänge als mitwirkend denken. Bei der Frage, wohin man diesen Körper zu rechnen hat, wäre vor allem an Eiweiſssubstanzen zu denken und dann an einen Körper der Indigogruppe. Vf. möchte sich für die erstere Möglichkeit entscheiden, da das Verhalten des Körpers ganz wie das von Pepton ist, aus dem er ja entstanden ist. (ZB. **26**. 491—525. 28/3.) SACHSSE.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

**A. Rommier**, *Verminderung des Gärungsvermögens der ellipsoidischen Weinhefe bei Gegenwart von Kupfersalzen.* Vf. berichtet über einen Fall, wo Traubensaft, von edlen Trauben abstammend, trotz günstiger Temperaturverhältnisse nicht zur Gärung zu bringen war. In einem zweiten Falle mit anderen Trauben trat Gärung ein, die aber nicht von Saccharomyces ellipsoideus, sondern von S. apiculatus hervorgerufen war. Beide unterscheiden sich auſser durch ihre Form auch noch dadurch, daſs S. apiculatus eine unvollständige Hefe ist, die Glykose vergärt, aber den Rohrzucker nicht invertiert, was S. ellipsoideus bewirkt. Letzterer erscheint auf der Traube während des Reifens und wird die in der Gärung vorherrschende Hefe. Vf. glaubt nun, daſs das Fehlen des S. ellipsoideus in den erwähnten Beispielen mit dem Besprengen der Rebenblätter mit Kupferlösung als Schutzmittel gegen den Mehltau zusammenhängt, und sucht diese Meinung durch einige Verss. zu unterstützen. Er folgert daraus, daſs das späte Besprengen mit Kupferlsg. für edle Rebensorten soviel wie möglich zu vermeiden ist. (Cr. **110**. 536—39. [10/3.*].) SACHSSE.

**Percy F. Frankland** und **Joseph J. Fox**, *Über eine reine Gärung von Mannit und Glycerin.* Vff. fanden im Schafmist einen Mikroorganismus, welcher auf Kohlehydrate enthaltenden Nährböden Gärungen erzeugte und in Mannit und Glycerinlösungen reichliche Mengen von A. und Essigsäure produzierte. Dieser „Bacillus aethaceticus" vergärt kräftig Traubenzucker, langsamer Rohr-, Milchzucker, Stärke u. Calciumglycerat. (RSP. **46**. 345—57.) PROSKAUER.

**Adrian J. Brown**, *Versuche über das numerische Wachstum der Hefezellen.* Die Zahl der Hefezellen wächst bekanntlich während der Gärung, will man dieselbe erfahren, so giebt die Gewichtsbestimmung der Hefe vor und nach der Gärung nur einen ungenügenden Anhalt, weil die einzelne Zelle auch ihre Gröſse und ihr Gewicht verändert hat. Es bleibt also nur die wirkliche Zählung übrig, die Vf. an verschiedenen Würzen vorgenommen hat. Die Resultate beziehen sich allerdings nur auf Gärungen, die genau in derselben Weise wie bei den Versuchen des Vf.s verlaufen, denn auſser den speziell ins Auge gefaſsten Verhältnissen giebt es noch viele andere Faktoren, welche auf die Vermehrung der Hefezellen von Einfluſs sind, z. B. Bewegung, Ggw. von O oder $CO_2$ etc., die vom Vf. gar nicht in betracht gezogen worden sind. Gleiche Volume derselben Würze, die in ihrer Stärke schwankte, aber das D. von 1060° überstieg, bewirkte das Wachstum gleicher Anzahl von Hefezellen. In derselben Würze unter dem D. von 1060° steht die Vermehrung der Zahl

der Hefezellen nicht im Verhältnis zu dem D., sondern in einem viel höheren Verhältnisse. Die Vermehrung des Zuckers (Dextrose) in einer gärenden Fl. über 5%, vermehrt die Bildung der Hefezellenzahl nicht, unter 5% Dextrose ist die Vermehrung der Zellenzahl nicht im Verhältnisse zu der Stärke der Zuckerlösung, sondern in viel höherem Verhältnis. Stickstoffhaltige Nahrung scheint die Vermehrung der Zellenzahl nicht zu bewirken, sobald sie über eine gewisse Konzentration in der gärenden Fl. hinaus geht. Unter dieser Konzentration steht die Vermehrung nicht im Verhältnis zu der vorhandenen N-haltigen Nahrung, sondern in höherem Verhältnis. Die Qualität der Hefenahrung bestimmt eine stärkere oder geringere Vermehrung der Hefezellen. Die Zahl der neugebildeten Hefezellen ist unabhängig von der der Mutterzellen, wenn diese gewisse Grenzen nicht überschreitet. Die Gesamtzahl der in verschiedenen Mengen derselben gärenden Fl. gefundenen Hefezellen ist direkt proportional dem Volum. Die Gärung des Zuckers ist am lebhaftesten während der ersten Periode der Zellvermehrung und am langsamsten, wenn die Vermehrung der Anzahl der Hefezellen aufgehört hat. (Trans. Lab. Cl. 3. 64—73. Februar.) Sachsse.

**H. van Laer**, *Über die schleimige Gärung.* In einer Anzahl fadenziehender Biere fand sich ein Mikrokokkus neben kleinen Stäbchen vor; während ersterer in Bierwürze geimpft, keine Schleimbildung hervorrief, verursachten letztere zunächst Trübungen, darauf wurde die Würze fadenziehend. Dieselben Mikroorganismen, deren Verhalten auf verschiedenen Nährsubstraten näher beschrieben wird, fand Vf. auch in Hefe, Bierwürze, in der Luft von Gärungsräumen u. auf schleimigem Brote; sie gehören zwei Arten an, welche als Bac. viscosus I und II bezeichnet werden. Wenn eine sterilisierte Würze mit dem Bacillus infiziert wird, und man erst einige Stunden danach die Hefe zufügt, so wird das Bier in hohem Grade fadenziehend. Infiziert man die Würze mit einer Mischung von Hefe u. Bakterien, so stellen sich die krankhaften Veränderungen des Bieres in verschiedenem Grade ein je nach der Menge der eingemischten Bakterien. Wenn man aber die Bakterien erst nach der Hauptgärung hinzufügt, so bringen sie gar keine abnormen Veränderungen im Biere hervor. Reine Zuckerlösungen werden nicht schleimig, dagegen sehr schnell, wenn sie Peptone enthalten. Überhaupt tritt die Krankheit um so schneller auf, je größere Mengen N-haltiger Bestandteile die Fl. enthält, und je geringer der Rohrzuckergehalt ist. Ebenso verhalten sich Dextrine. Geringe Acidität der Fl. verhindert die Entwickelung der schleimigen Gärung, namentlich wenn nur wenig N-haltige Körper darin sind. In alkoh. Nährflüssigkeiten bringt das Ferment die Zähflüssigkeit um so schneller und stärker hervor, je weniger freie Säuren und je mehr N-haltige Bestandteile sie enthalten. Der Schleim besteht aus zwei Substanzen, von denen die eine in W. unl. und N-haltig, die andere in W. l., unl. in A. und frei von N ist. Eine dritte Art von Bac. viscos., welche Vf. noch nachträglich entdeckte, verflüssigt die Nährgelatine. (Mém. couronnés. Acad. Royal. de Belgique. **43**; CBk. **7**. 308—10.) Proskauer.

**T. Lauder Brunton** und **A. Macfadyen**, *Über die Fermentwirkung von Bakterien.* Vff. benutzten zu ihren Unterss. über die Fermentbildung der Bakterien die Bacillen der Cholera, von Finkler, einen fäulnisverursachenden Mikrokokkus, einen von Klein isolierten Eiterbacillus und eine von demselben aus Milch gezüchtete Bakterienart. Erhitzen von Gelatinekulturen auf 60—75° vernichtete die genannten Bakterien, trotzdem hörte aber die Verflüssigung der Gelatine nicht auf; es scheint daher, als ob die Bakterien ein l. Enzym gebildet haben, welches nach dem Abtöten derselben ihre Arbeit übernimmt. Auch vermögen einige Bakterien in Fleischbrühe ein Enzym zu erzeugen, welches die Gelatine zu verflüssigen vermag. — Der Fäulnis erregende Mikrokokkus wächst nicht auf Kohlehydrate enthaltenden Nährböden, besitzt auch deshalb wahrscheinlich keine diastatische Wirkung, wogegen von den

beiden KLEIN'schen Bakterien neben einer peptonisierenden auch eine diastatische Wirkung hervorgebracht wird; letztere ist bei den KOCH'schen Cholera- u. FINKLER'schen Spirillen schwächer, als bei den vorhergehenden. Die Verss. führten schliefslich zu folgendem Gesamtresultat: Die die Gelatine verflüssigenden Bakterienarten liefern geringe Mengen eines l. Enzyms, welches isoliert werden kann und peptonisierende Kraft besitzt, sobald es von Bakterien getrennt wird. Das wirksamste Enzym wird in Fleischbrühe erzeugt. Acidität hindert, Alkalität begünstigt die Wirkung. Die Bakterien, welche auf eiweifshaltigen Nährböden peptonisierende Enzyme erzeugen, bringen auch ein diastatisches Enzym auf Nährböden mit Kohlehydraten hervor. Letzteres ist nicht so leicht von den es erzeugenden Bakterien zu trennen, aber wo es sich bildet, kann auch seine Einw. auf Stärke konstatiert werden. Auf Gelatine wirkt das diastatische Enzym nicht ein. (RSP. **46**. 542—53. [4/4.* 89.].)
PROSKAUER.

**G. Jerosch**, *Experimentelle Untersuchungen über die desinfizierenden Wirkungen von Höllensteinlösungen.* Die Unterss. thun dar, dafs Silbernitratlösungen stärker desinfizieren, als Carbolsäure. Silber-Lsgg. von 1 : 1000, 1 : 5000 u. 1 : 10000 töteten den an Seidenfäden angetrockneten Milzbrand während 1 Minute. Nach 5 Min. langer Einw. scheint ein eiweifshaltiger Körper die Desinfektionskraft von Höllenstein 1 : 100 nicht mehr zu hindern, wenn sein Verhältnis zur $AgNO_3$-Lösung wie 1 : 10 ist. Wenn die Eiweifsmenge eine gewisse Grenze nicht überschreitet, so wirkt die Lsg. 1 : 100 bei 5 Min. langer Dauer auch in Verb. mit eiweifshaltigen Körpern desinfizierend. (Beiträge zur path. Anat. u. allgem. Path. **7**. 69; CBk. **7**. 226—27.) PROSK.

**Ohlmüller**, *Versuche über die desinfizierende Kraft der synthetischen Carbolsäure, im Vergleich zur Carbolsäure der Pharm. Germ. Ed. II und zu Carbolschwefelsäuren.* D. der unters. synthetischen Carbolsäure war 1,0681, F. 41°. 1 Tl. der Säure mit 18 Tln. dest. W. giebt eine fast klare, nur wenig getrübte Lsg. Ihr K. liegt bei 180°. Die wss. Lsg. rötet blaues Lackmuspapier schwach. Eine Verschiedenheit der desinfektorischen Kraft zwischen den beiden oben genannten Carbolsäurearten besteht nicht. Zwar vermag die synthetische Carbolsäure die Lebensfähigkeit der in die Verss. vom Vf. hineingezogenen Bakterien in geringerem Grade abzuschwächen, als die gewöhnliche Carbolsäure, jedoch ist dieser Unterschied ein so geringer, dafs er bei der Beurteilung der synthetischen Carbolsäure hinsichtlich deren Verwertbarkeit in der Desinfektionspraxis und Antiseptik nicht wesentlich in die Wagschale fällt. Die Mischung von roher Carbolsäure mit $H_2SO_4$ übertrifft an Wirkung die beiden Carbolsäurearten, während die mit verd. $H_2SO_4$ hergestellte Carbolschwefelsäuremischung der nach FRAENKEL's Angabe (**89**. II. 459) mit konz. $H_2SO_4$ bereiteten gleichsteht. (AGes. **6**. 89—99. März.) PROSKAUER.

**Beselin**, *Über das Desinfektol und dessen desinfizierende Wirkung auf Fäkalien.* Nach HEINRICH MEYER (Rostock) enthält das von BRUNO LOEWENSTEIN (ebenda) angefertigte Desinfektol Harzseifen und die Natriumverbindungen der Phenole, sowie KW-stoffe. Es stellt eine ölige, schwarzbraune Fl., $D^{15}$.1,086 vor. Die Seifen und Phenolate sind in geeigneter Weise in den KW-stoffen. in Lsg. gehalten. Bei der Verwendung des Desinfektols soll von der konz. öligen Fl. eine Emulsion mit W. in der Stärke von 2—7,5% Desinfektol hergestellt werden. Die Rk. der 7,5%igen Lsg. ist deutlich, die der 2%igen Emulsion schwach alkalisch. Eine 5%ige Desinfektolemulsion genügt, um binnen 18 Stunden ein gleiches Volum dünnbreiiger Typhusfäkalien völlig zu desinfizieren; es scheint sogar schon eine 2%ige Emulsion Typhusbacillen zu zerstören; eine 10%ige Emulsion bewirkt die Desinfektion schon nach 14 Stunden. Ein 5%iges Desinfektol ist in seiner Wirkung der 12,5%igen Kreolinemulsion, der 5%igen Carbolsäurelösung und der 2‰igen Sublimatlösung gleichwertig. Ob das Desinfektol ungiftig ist, kann Vf. nicht entscheiden, jedenfalls besitzt es keine ätzende Wirkung. (CBk. **7**. 364—72. Rostock.) PROSKAUER.

**E. Faktor**, *Über die antiseptische und physiologische Wirkung des Kieselfluorammoniums.* Das Kieselfluorammonium ist dimorph, krystallisiert in Oktaëdern oder hexagonalen Tafeln, l. sich in 5,38 Tln. kalten u. in 1,83 Tln. h. W., ist unl. in A., und vermag schon in $^1/_4$ %iger Lsg. den Darminhalt in 24 Stunden keimfrei zu machen. Auf Gelatine, die 0,1 % davon enthielt, erfolgte kein Wachstum von Milzbrand-, Cholera- und Typhusbacillen, während auf 0,08 %iger Gelatine Milzbrand- u. Typhusbacilien ein verlangsamtes Wachstum zeigten. 1 %ige wss. Lsg. hemmte Milzbrandsporen, an Seidenfäden angetrocknet, schon bei $^1/_4$ stünd. Einw., in der Entwickelung, während 2 %ige Lsg. in $^1/_4$ Stunde das Wachstum aufhob. Lsgg. von 1 : 500 erwiesen sich für die Konservierung von Organen als sehr brauchbar. 0,2 %ige wss. Lsg. tötete Milzbrandsporen in $^1/_4$—$^3/_4$ Stunden. Das Siliciumammoniumfluorid ist ein spinales Gift, 0,08—0,11 g in die Bauchhöhle eingespritzt genügt, um ein Tier von 1 kg Gewicht zu töten. Beim Menschen würde die tödliche Dosis etwa 4—6 g betragen. (Sitz.-Ber. kgl. Böhm. Ges. Wiss. Juli; CBk. **7**. 450—51. 28/3.) Proskauer.

**Photios M. Kadakis**, *Über die Einwirkung des Leuchtgases auf die Lebensthätigkeit der Mikroorganismen.* Von den 30 untersuchten Bakterienarten gelangte nur der Proteus vulgaris im Leuchtgase zur Entwickelung, während alle anderen gar nicht zur Entwickelung kamen, mithin seine Wirkung als eine keimtötende bezeichnet werden darf. Unter den geprüften Spaltpilzen befanden sich auch pathogene. Zur Herstellung von Anaerobenkulturen ist das Leuchtgas ungeeignet, ebenso vermag es, trotz seiner keimtötenden Kraft, nicht im geringsten der in voller Entwickelung befindlichen Fäulnisent gegen zu wirken; dagegen unterdrückt es die Fäulnis, sobald sie sich in ihrem Anfange befindet. (Diss. Berlin. [21/3.] Symi [Süd-Sporaden.] Hyg. Inst. Berlin.) Proskauer.

**R. Kreibohm**, *Über das Vorkommen pathogener Mikroorganismen im Mundsekret.* Die als Leptothrix bucalis bezeichnete Art stellt nur eine eigentümliche Wachstumsform verschiedener Spaltpilze dar; am häufigsten wurden vier Leptothrix bildende Formen beobachtet, und zwar zwei Bacillen und zwei kürzere Bakterien. Neben den bereits bekannten pathogenen Mikroorganismen des Mundsekretes lernte Vf. noch vier andere Arten kennen, von denen die eine aus dem Zungenbelage zweier Typhuskranker herrührte, die zweite aus dem Zungenbelage eines mit hohem Fieber u. mit einem erythematösen Exanthem des Oberschenkels erkrankten Kinde, die dritte Art (Kokken) aus dem Sputum eines an fibrinöser Pneumonie Erkrankten und die vierte (Bac. sputigenus crassus) aus dem Sputum und Zungenbelag bei einer chronischen Bronchitis. (Diss. Göttingen; CBk. **7**. 312—13.) Proskauer.

**M. G. Kurloff** und **K. E. Wagner**, *Über die Einwirkung des menschlichen Magensaftes auf krankheitserregende Keime.* Es giebt keine beständigen Mikroorganismen, welche den Magen bewohnen; die zufällig hineingelangenden werden rasch getötet und haben in keiner Weise irgend einen nennenswerten Einfluſs auf die Verdauung. Pathogene Bakterien werden durch den Magensaft vernichtet, und falls solche dennoch lebensfähig in den Darm gelangen, so findet dieses jedenfalls unabhängig vom Magensaft „als solchem" statt. Bei voller Wirkung des normalen Magensaftes werden nur die sporenhaltigen Mikroorganismen nicht vernichtet (Tuberkel-, Milzbrandbacillen und Staphylokokkus aureus), die übrigen nicht sporenhaltigen (Choleraspirochaeten, Typhus, blauer Eiter, Rotz, Milzbrand und Tetanus) gehen bereits innerhalb der ersten halben Stunde zu Grunde. (Wr. 1889. Nr. 42 u. 43; CBk. **7**. 447—49. 28/3.) Proskauer.

**Escherich**, *Über die Keimfreiheit der Milch nebst Demonstration von Milchsterilisierungsapparaten nach Soxhlet's Prinzip.* In München ist durch Buhler unter dem Beirat des Vf.s eine Sterilisierungsanstalt für Milch gegründet worden. Es wird dort zunächst die gröſste Sorgfalt auf die Vermeidung etwaiger Verunreinigungen bei der Milchgewinnung gelegt, indem man die Sammelkübel jedesmal vor dem Gebrauch

auskocht, das Euter und die Hände zum Melken sorgfältig mit frischem W. reinigt. Die demnächst auf 22° C. gebrachte Milch gelangt unmittelbar darauf rein oder in Mischung mit W., bez. Malzextraktlösung in den Sterilisierungsapparat, damit eine Vermehrung der etwa doch darin befindlichen Pilze und die hierdurch bewirkte Ptomaïnbildung vollkommen ausgeschlossen wird. Die Sterilisierung erfolgt durch strömenden Dampf in einem dem KOCH'schen Dampfkochtopf ähnlichen Apparat, wo die Flaschen 1 Stunde lang verbleiben. Hierdurch werden die für die Entstehung der Verdauungsstörungen wichtigen säurebildenden Mikroorganismen getötet. Die Dauersporen einer in der Milch mitunter vorkommenden, peptonisierenden und wenig schädlichen Bakterienart sind auf diese Weise nicht zu vernichten. Die Flaschen, in denen die Milch sterilisiert wird, haben am Hals ein seitliches Loch u. sind mit Gummipfropfen verschlossen, welche an einer Seite ihrer unteren Hälfte eine Rinne besitzen und die Öffnung im Flaschenhalse nach dem Sterilisieren durch Drehung verschliefsen. Um auch im Haushalte die Milch keimfrei zu erhalten, hat Vf. den SOXHLET'schen Apparat modifiziert. (MMW. 1889. Nr. 46—48; CBk. 7. 321—22. Vortrag im Münchener ärztl. Ver.) PROSKAUER.

**H. J. Oberdörffer**, *Über die Einwirkung des Ozons auf Bakterien.* Durch die von BABES angegebene Ozonröhre, in der durch eine Reihe von drei GROVE'schen Elementen und einen Ruhmkorff fortgesetzt elektrische Entladungen bewirkt werden, wurde die getrocknete Luft eingesaugt, ozonisiert und mit Bakterienkulturen in Verb. gebracht. Vf. kommt zu dem Schlusse, dafs man an der hygienischen Bedeutung des Ozons nicht zweifeln könne, und dafs die Gegend, wo viel Ozon vorhanden ist, für das Gedeihen pathogener Mikroorganismen ungünstig ist. Auch nimmt Vf. an, dafs die im Blute vorhandene $O_3$-Menge eine schädliche Wirkung auf die in den Blutstrom etwa eingedrungenen Mikroben ausübt, falls die Konzentration des $O_3$ eine genügende ist. (Diss. Bonn; CBk. 7. 350—51.) PROSKAUER.

**L. Brieger** u. **Carl Fränkel**, *Untersuchungen über Bakteriengifte.* Vff. fanden in 22 Fällen von Diphtherie des Rachens und Kehlkopfes die LÖFFLER'schen Diphtheriebacillen. Dieselben zeigen morphologisch, hinsichtlich ihrer Gröfsenverhältnisse und bei ihrem Wachstum auf verschiedenen Nährsubstraten ein verschiedenes Verhalten. Auch die Virulenz der Diphtheriebacillen ist von Hause aus keine feststehende Gröfse. Um die toxischen Stoffe zu studieren, wurde peptonhaltige Bouillon, welche mit 10% sterilem Rinderblutserum versetzt war, mit Reinkulturen von Diphtheriebacillen geimpft. Die Kulturen wurden während des üppigen Wachstums zuerst alkalisch, dann stark sauer, endlich wieder alk., während glycerinhaltige Bouillon dauernd sauer blieb. Um die Fl. von den Bakterien zu trennen, kann man letztere entweder durch Erhitzen der Kulturen während drei Stunden auf 50° abtöten, oder die Fl. durch CHAMBERLAND'sche Filter filtrieren. Die citronengelbe Fl. enthielt den Giftstoff in reicher Menge; Erhitzen auf 60° zerstört einen Teil ihres toxischen Vermögens, über 60° ging dieses vollständig verloren. Die Fl. verträgt dagegen das Eindampfen bei 50° mit Salzsäure, eine Thatsache, die dagegen spricht, dafs das chemische Gift der Diphtheriebacillen ein Ferment oder ein Enzym sei. Nach der BRIEGER'schen Methode verarbeitet, konnten Ptomaïne oder Toxine aus den Kulturfl. nicht isoliert werden, ebenso wenig gehören die Gifte zu den bei niedriger Temperatur flüchtigen Verbb. Dagegen liefs sich mit A. oder Aussalzen mit $(NH_4)_2SO_4$ oder $Na_2HPO_4$ ausfällen. Die Ausfällung mit A. wird durch Zusatz kleiner Mengen von Essigsäure bis zur deutlich sauren Rk. erheblich beschleunigt. Der Nd. kann durch wiederholtes Lösen in W. und Fällen mit A. gereinigt werden. Er gab die Biuretreaktion, enthält S, ist also zu den Eiweifskörpern zu rechnen. Fällt man mit $(NH_4)_2SO_4$, so erwärmt man zweckmäfsig dabei die Fl. auf 30°, entfernt die Salze durch Dialyse und dampft dann die Fl. im Vakuum bei 40° ein.

Die schneeweifse, amorphe M. l. sich leicht in W., scheidet sich beim Kochen

der Lsg. nicht aus, wird durch $Na_2SO_4$, NaCl, $MgSO_4$, durch verd. $HNO_3$, durch Bleiacetat nicht, wohl aber durch $CO_2$ (in gesättigter Lsg.) ausgeschieden, sowie durch die übrigen gebräuchlichen Fällungsmittel. MILLON's Reagens färbte sie rot; auch gab sie die Xanthoproteïnreaktion. Die aschefreie Substanz enthielt 45,35% C, 7,13% H, 16,33% N, 1,39% S und 29,80% O; der Eiweifskörper steht einerseits den Serumalbuminen, andererseits den Albumosen und Peptonen nahe. Derselbe paart sich mit Benzoylchlorid, aber nicht mit Phenylhydrazin. Die Substanz wirkt in einer Menge von 2,5 mg pro 1 kg Körpergewicht tödlich, wenigstens von der Blutbahn aus, jedoch tritt der Erfolg mitunter erst nach Wochen und Monaten ein. Die Symptome nach der Injektion des Giftes gleichen denen nach Einbringung des sterilen Filtrates. Der giftige Eiweifskörper läfst sich im Vakuum wochenlang aufbewahren und im trockenen Zustande auf 70° erhitzen, ohne seine Giftigkeit einzubüfsen. In abgeschwächten, ungiftigen Kulturfil. war ein von dem oben beschriebenen verschiedener Eiweifskörper vorhanden, der in verd. A. l. ist und sich auch stets neben dem giftigen Eiweifskörper auffand. Dieser Körper gab eine Phenylhydrazinverbindung und hatte die Zus. C 49,0%, H 7,0%, N 15%, S 2,23%, O 26,97%.

Innerhalb des Tierkörpers wird der giftige Eiweifskörper zweifellos aus dem Gewebseiweifs aufgebaut und abgespalten, in der Bouillonkultur entstand er sicherlich aus dem Serumzusatz zur Bouillon oder aus dem Pepton der Nährböden. Da auch andere Bakterien ähnliche giftige Albumosen erzeugen, nennen Vff. diese ganze Klasse: „*Toxalbumine*". Das Toxalbumin der Diphtherie hat einige Ähnlichkeit mit dem Ichtyotoxicum von Mosso (**89**. II. 605) und mit dem Ricin (**90**. I. 592). — Vff. sind auch bei Blutserumbouillonkulturen von Typhus- und Tetanusbacillen, von Cholerabakterien, des Staphylococcus aureus, sowie in wss. Auszügen aus den inneren Organen an Milzbrand zu Grunde gegangener Tiere auf eiweifsartige Stoffe gestofsen, die zu den Toxalbuminen gehören. Die aus Typhus- und Cholera-, sowie Staphylokokkuskulturen isolierten Toxalbumine sind unl. oder wenigstens wl. in W. und eher den Globulinen zuzurechnen, obwohl sie sich in verd. NaCl nur langsam lösen. Sie erwiesen sich gegen einzelne Tierspezies als ungiftig und besitzen Ähnlichkeit mit dem Schlangengift. (Bkl. **27**. 241—46. 268—71. März.) PROSKAUER.

**Adolf Baginsky** u. **Max Stadthagen**, *Über giftige Produkte saprogener Darmbakterien.* Vff. haben aus Kulturen von Bakterien, welche sie in den Faeces von Cholera infantum gefunden haben, einen giftigen Eiweifskörper isoliert, welcher in seinem Verhalten den von BRIEGER und FRAENKEL beschriebenen Toxalbuminen nahe steht. (Bkl. **27**. 294—95. 31/3. Berlin. Chem. Abtlg. Physiol. Inst.) PROSK.

**M. W. Beyerinck**, *Verhalten der leuchtenden Bakterien zum Sauerstoff.* Man mufs drei verschiedene Funktionen unterscheiden, die physiologische Verbrennung, an welche die Phosphorescenz geknüpft ist, die Reduktion und die Fermentation. Zum Studium der Verbrennungsfunktion benutzte Vf. Natriumhydrosulfit, welches die Nährflüssigkeit O-frei macht. In dieser Fl., zu welcher noch Indigkarmin gesetzt war, leuchteten die Photobakterien noch ½—1 Stde. weiter, das Photobakterium phosphorescens hörte am frühesten auf. Nach Zusatz von O durch Einleiten von Luft oder von $H_2O_2$ fangen die Ph. indicum und luminosum schon zu leuchten an, bevor Bläuung des Indigos zu merken ist. Photobakterium phosphorescens leuchtet gleichzeitig mit dem Blauwerden des Indigos. Diese Bakterien sind also empfindlichere Reagentien für O wie Indigweifs, und resorbieren aus Nährflüssigkeit kleinere Spuren von O als Natriumhydrosulfit. Dieser durch Bakterien absorbierte O befindet sich in ihnen in einer Art chemischen Verb., u. zwar in einer festeren, als sie im Oxyhämoglobin ist. Wenn in Ggw. von Ph. luminosum, indicum und phosphorescens der LIBORIUS'sche Vers. wiederholt wird, dann bleibt nur die obere Schicht der Gelatine blau, die tieferen werden entfärbt und die Photobakterien hören auf zu leuchten. Gewöhnliche Hefearten reduzieren Indigo nicht, sind aber für Farbstoffe undurchdringbar, diese

dringen in Leuchtbakterien hinein, werden aber auch von ihnen reduziert. Photobakterium phosphorescens allein, wenn es in Gelatine mit Zucker gebracht wird, entwickelt Bläschen von $CO_2$ u. H, der Gärungsprozefs tritt sogar früher ein als die Reduktion des Indigos. (Arch. néerl. **23**. 416; CPh. 1890. 689—90. 15/3.) SACHSSE.

**L. Schmitz**, *Dauer der Lebensfähigkeit der Typhus- und Cholerabacillen in Faekalmassen.* Die Unterss. von UFFELMANN (**89**. II. 47) u. A. haben die Lebensfähigkeit der Typhusbacillen, namentlich in Düngerhaufen, nachgewiesen. Es ist nötig, dafs man solche durch Typhusstühle infizierte Kompostmassen gut desinfiziert, da sich von der Nichtbeachtung dieser Vorsichtsmafsregel zweifellos die Unterhaltung des Typhus in manchen ländlichen Distrikten herleitet. Die auf den Komposthaufen abgelagerten Typhuskeime dringen nämlich mit dem Regen in den Erdboden und können dann sehr leicht in die das Tagewasser sammelnden Brunnen, wie sie häufig auf dem Lande in Gebrauch sind, gelangen. Vf. hat darüber selbst Beobachtungen angestellt, und ist es ihm gelungen, die Epidemie zum Schwinden zu bringen, sobald er die in der Nähe des infizierten Komposthaufens gelegenen Brunnen schliefsen, die Misthaufen auf das Feld fahren und den Bodengrund tüchtig desinfizieren liefs. Da die Cholerabacillen nicht die grofse Lebensfähigkeit besitzen, wie die Bacillen des Typhus, und in faulenden Substanzen leicht zu Grunde gehen, so ist die Gefahr einer Verbreitung einer Choleraepidemie auf dem genannten Wege eine geringere. (Nat. Wch. 5. 87. 2/3.) PROSKAUER.

**R. J. Petri**, *Über die Verwertung der roten Salpetrigsäure-Indolreaktion zur Erkennung der Cholerabakterien.* Vf. giebt eine zusammenfassende Übersicht der bisherigen Arbeiten über die genannte Rk., welche zu dem Schlusse führten, dafs die Cholerabakterien Indol und Nitrit erzeugen, welche beide auf Zusatz von konz. $H_2SO_4$ die rote (Nitrosoindol-) Rk. liefern. Da aber noch andere Bakterien Indol und Nitrit ebenfalls zu produzieren vermögen, so kann der Rk. ein absoluter Wert für die Erkennung der Cholerabakterien nicht zugesprochen werden. Vf. hat nun noch 74 andere Bakterienarten auf die Erzeugung von Indol und Nitrit untersucht und gefunden, dafs aufser den Reinkulturen der Cholera noch 19 weitere Spezies mit $H_2SO_4$ und Nitrit eine rote Färbung liefern. Die in den Kulturen der Milzbrandbakterien erzeugte Rötung war keine Indolrk. Sowohl die Cholerabakterien, als auch die anderen, als indolbildend erkannten Arten reduzierten Nitrat zu Nitrit; am stärksten thaten dies bei Brutwärme die Cholerabakterien, am schwächsten die Bacillen von FINKLER u. MILLER. Keiner der Indol erzeugenden Bacillen war im stande, Ammoniak zu Nitrit zu oxydieren. Auch durch einfachen $H_2SO_4$-Zusatz konnte in den Kulturen der meisten Indol bildenden Bakterien die rote Rk. hervorgerufen werden, besonders nach reichlicher Aussaat, sowie nach einem Zusatz von 0,01 % Nitrat zur Nährlösung. Am schönsten und stets gelang diese Rk. bei Cholera. — Nach vorherigem Zusatz weniger Tropfen einer stark verd. Nitritlsg. und darauf folgendem Zugeben von $H_2SO_4$ wurde das Maximum der Rotfärbung am sichersten erzielt. Andere Säuren haben vor der $H_2SO_4$ keinen Vorzug, so z. B. ruft HCl die Rk. viel langsamer, als jene, hervor. Auch ist das Pepton für das Zustandekommen der roten Rk. erforderlich. Als ein Hauptprod. der durch die Cholerabakterien in den Nährlsgg. erzeugten Verbb. wurde Tyrosin nachgewiesen, Indol bildet sich in relativ geringer Menge. Aufserdem entstehen Amine und anscheinend mehrere stark giftige Körper, sowie flüchtige Säuren. Auch das Spektrum des roten Cholerafarbstoffes ist unters. worden. — Vf. will die Rk. nur in Verb. mit dem Plattenverfahren oder anderen geeigneten Methoden für die Erkennung der Cholerabakterien benutzt wissen. Sie gelingt aber in den 1 %igen Peptonkulturen, besonders nach vorherigem Zusatz von Nitritspuren, stets und gehört somit zu den für die Charakteristik der Cholerabakterien verwertbaren Kriterien. Zur Unters. von Bakteriengemengen ist sie aber durchaus ungeeignet. (AGes. **6**. 1—42. März.) PROSKAUER.

**W. M. Foutin**, *Bakteriologische Untersuchungen von Hagel.* 1 ccm aus Hagelkörnern hergestelltes Tauwasser enthielt 628 Bakterien, 0,5 ccm 415 Keime. Schimmelpilze und Hefearten fehlten. Von den neun verschiedenen Bakterienarten, welche darin sich fanden, waren fünf bereits bekannt (Bac. mycoides, liquefac., Sarc. lutea, aurant., Bac. luteus). Unter den vier neuen Arten waren zwei Mikrokokken u. zwei Bacillen. Einer der Mikrokokken war für Tiere pathogen. (Wr. Nr. 49 u. 50; CBk. 7. 372—74. 14/3. Wilna.) Pr.

**W. P. Burschinski**, *Über die pathogenen Eigenschaften des Staphylococcus pyogenes aureus bei einigen Tieren.* Der gelbe Staphylokokkus soll nach einigen Unterss. bei der Entstehung eiteriger Peritonitis eine Rolle spielen, andere Forscher sind dagegen entgegengesetzter Meinung. Nach den Verss. des Vf's. erwiesen sich alle Kulturen des Traubenkokkus (wie dies auch schon von anderen pathogenen Bakterien bekannt ist) bei Injektionen in die Bauchhöhle von Kaninchen u. Meerschweinchen als unschädlich; sobald sie aber den Tierkörper passiert haben, erhielten sie wieder pathogene Eigenschaften. Waren die Kulturen drei- oder viermal durch den Kaninchenkörper gegangen, so wurden diese Tiere bereits nach 3—4 Stunden getötet, und sah man, je länger das Tier lebte, desto deutlicher eiterige Peritonitis eintreten. Es zeigte sich ferner noch, daſs sogar ein u. dieselbe Kultur bei der gleichen Tierspezies sich bald pathogen, bald nicht pathogen erwies, je nach der Stelle, in welche injiziert worden war. (Wr. 1889. Nr. 46. 47 u. 48; CBk. 7. 374—75. 14/3. Pathol. anat. Lab. Tübingen.) Pr.

**Doehle**, *Beobachtungen über einen Antagonisten des Milzbrandes.* Wie bereits andere Untersucher, so fand auch Vf., daſs eine alte Kultur der Fehleisen'schen Erysipelkokken, welche sich von den frischen nur durch das Fehlen der Virulenz unterschied, eine energische, nicht nur entwickelungshemmende, sondern sogar vernichtende Wirksamkeit gegenüber dem Milzbrandbacillus entfaltete, letztere ging aber den virulenten Erisypelkokken und einer Reihe anderer, bei Sektionen isolierter Streptokokkenarten ab. Wird ein Gemisch dieser Kokken und Milzbrandbacillen in Platten ausgegossen, so kamen lediglich erstere als Kolonieen zum Vorschein, wenn sie nicht weiter als ca. $^3/_4$ cm voneinander entfernt lagen; bei gröſseren Verdünnungen, wo diese Entfernung eine gröſsere wurde, gelangte auch Milzbrand zur Entwickelung. Es handelt sich hier offenbar um Stoffwechselprodd., die der letzteren Bacillenart gegenüber giftig wirken; Säuren waren dies nicht. Diese Stoffwechselprodd. (welche Vf. nicht isoliert hatte) scheinen durch Hitze zu Grunde zu gehen. Eine alte Milzbrandkultur, unsterilisiert, diente den Kokken als guter Nährboden, doch verlor erstere dabei ihre Virulenz. In Bouillon trat dieser Antagonismus gleichfalls, aber nicht so schnell, in Erscheinung, was sich wohl dadurch erklären läſst, daſs in dem flüssigen Nährboden sich die Stoffwechselprodd. schneller verteilen und also weniger energisch auf ihre Umgebung wirken, als es auf dem festen Nährboden möglich ist. Die Verwendung dieses Antagonismus zu therapeutischen Zwecken ist durch Verss. noch nicht sicher gestellt. (Habilitationsschrift Kiel; CBk. 7. 383—84. 14/3.) Prosk.

**Battista Grassi** und **Reimondo Feletti**, *Über die Parasiten der Malaria.* (Vorläufige Mitteil.). Die von Leveran, Marchiafava, Celli u. A. beschriebenen Formen von Mikroorganismen bei Malaria sind sicher die diese Krankheit erzeugenden Parasiten. Jeder Wahrscheinlichkeit nach gehören sie zu den Rhizopoden und insbesondere zu den Amoebiformes, und es existieren deren wenigstens zwei Genera: die Hämamoeba malariae (der regelmäſsigen Fieber) und die Laverania malariae (der unregelmäſsigen Fieber). Die im Blute von Malaria beobachteten Mondsicheln (Laverania) und die runden pigmentierten Körper (Haemamoeba) sind zoologisch zwei Arten. Die ersteren treten zurück, je stärker die Fieberanfälle sind. (CBk. 7. 396 bis 401. 430—35. 21. u. 28. März. [22/12. 89.] Catania.) Proskauer.

**S. D. Machnoff**, *Zur Frage über den Durchgang von Bakterien durch die Haut beim Einreiben.* Kräftige Milzbrandkulturen mit Lanolin vermischt, wurden auf die unversehrte Haut von Meerschweinchen aufgerieben. Alle sieben Meerschweinchen

gingen zu Grunde (vergl. Roth, **88**. 718). Die Bacillen lagen ziemlich sparsam und ganz überwiegend in den Hautkapillaren, besonders zahlreich in der Fettschicht, im trennenden Bindegewebsbalkennetze. Niemals fand ein Durchgang durch die Hornschicht statt. Letztere gewährt also gegen die Infektion einen verläfslichen Schutz, wogegen die Haarbälge die geläufigeren Eingangswege der Bakterien sind. (Russkaja Med. 1889. Nr. 39; CBk. **7**. 28/3.) Proskauer.

## Analytische Chemie.

**Otto Foerster**, *Zur Kenntnis des Lackmoids.* Vf. bemerkt, dafs zur Beurteilung der Güte von käuflichem Lackmoid der Grad seiner Löslichkeit in sd. W. dient; sd. W. soll intensiv und schön blau gefärbt werden. Auch die alkoh. Lsg. zeigt bei solchen Präparaten eine nicht unschöne, ins Violette spielende Farbe. Zur *Reindarstellung des Lackmoids* erschöpft Vf. das käufliche Lackmoid beinahe vollständig mit sd. W., fällt aus der filtrierten Lsg. den Farbstoff durch schwaches Ansäuern, sammelt ihn nach mehreren Stunden auf dem Filter, wäscht mit k. W. aus, trocknet den Nd. bei nicht zu hoher Temperatur, löst ihn auf dem Filter in A. u. verdunstet das alkoh. Extrakt auf dem Wasserbade. In Ggw. von Säuren hinterbleibt ein orangeroter Farbstoff, der durch Alkalien einen bräunlichen Ton und eine grünliche Fluoreszenz annimmt, sowie etwas Lackmoid in Lsg., welches sich durch NaCl vollständig aussalzen läfst. Ausbeute 40%. Das reine Prod., wenn ganz frei von Säure, l. sich in A. mit reinblauer Farbe, in $CO_2$-freiem, dest. W. mit blauer, von Violett nicht ganz freier Farbe. Lackmoid ist wegen Schärfe des Umschlages der vorzüglichste Indikator. Vorzüglich zu titrimetrischen N-Bestimmungen ist Lackmoid geeignet. Auch Lackmoidpapier ist empfindlicher als Lackmuspapier, zumal das rote Lackmoidpapier ist weit empfindlicher. Aus brauchbarem, käuflichem Lackmoid bereitet Vf. wie folgt schnell eine ausgezeichnete Indikatorflüssigkeit: 8 Tle. fein zerriebenes rohes Lackmoid werden mit 100 Tln. 20%igen A. $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten filtriert man die Lsg. ab. Nachdem man den Gehalt der Lsg. durch Eindampfen eines aliquoten Teiles ermittelt hat, setzt man so viel einer alkoh. Lsg. von Malachitgrün hinzu, dafs auf 86 Tle. Lackmoid 14 Tle. des letzteren kommen, wodurch sich ein durch Säuren u. Alkalien unveränderlicher Farbstoff abscheidet, von dem man abfiltriert. Die Schärfe des Umschlages in Blau wird durch das Malachitgrün stark erhöht, u. die blaue Farbe erleidet durch weiteren Zusatz von Alkali keine Veränderung mehr. Reines $CO_2$-freies W. wird violettblau gefärbt, durch 1 Tropfen $^1/_5$ n $H_2SO_4$ rot, durch 1 Tropfen $^1/_5$ n NaOH auch in Ggw. von $NH_4$-Salzen u. $CO_2$ rein blau gefärbt. Die Lsg. des Indikators bewahrt man in schwarzen Gläsern auf. (ZAng. **90**. 163—67. Agr.-chem. Vers.-Stat. Dahme.) Hefelm.

**Edmund L. Neugebauer**, *Über das Härterwerden erweichter Wässer, wenn dieselben mit dem Niederschlage lange Zeit in Berührung bleiben.* Die Vermutung des Vfs (**90**. I. 613) in Betreff der Übertragung von $CO_2$ durch $Na_2CO_3$ erwies sich insofern als unbegründet, als eine Lsg. von $MgSO_4$ von 56° Härte, mit der äquivalenten Menge CaO-Wasser gefällt, nach Ersatz der Gipslösung durch dest. W. ähnliche Härtezunahme zeigte wie in den früher angeführten Fällen. (ZAng. **90**. 179.) Hefelm.

**J. C. Thresh**, *Neue Methode zur Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffes.* (JCh. **57**. 185—95; C. **90**. I. 442.) Arendt.

**W. Younger**, *Analyse der Deacongase.* Für die Bestimmung von Chlor, HCl, Luft u. Stickstoff hat Vf. früher (**89**. I. 452) eine Methode angegeben. Man kann damit die Bestimmung des Wassers verbinden, indem man die Gase erst durch drei mit $H_2SO_4$ gefüllte und gewogene Absorptionsröhren streichen läfst, nach Absaugung der gewünschten Menge der Gase vor den $H_2SO_4$-Röhren eine Chlorcalciumröhre anbringt u. nunmehr Luft ansaugt. Hierdurch wird das gesamte von der $H_2SO_4$ ab-

sorbierte Chlor und die HCl aus der $H_2SO_4$ entfernt und in die für diese Gase bestimmten Absorptionsgefäfse geleitet. Eine Prüfung der $H_2SO_4$ nach dem Durchleiten der Luft ergab nur eine minimale Menge Chlor in derselben. (JSI. **9**. 159—60; Manchester Section. [4/2.*].) BODLÄNDER.

**P. Lebeau**, *Bestimmung von Jod neben Brom und Chlor.* Man bringt in eine ungefähr 200 ccm fassende Flasche 30—40 ccm Schwefelkohlenstoff und ebensoviel destilliertes W., dann ein bekanntes Volum der zu untersuchenden Jodlösung. Zu der Mischung setzt man dann einige Tropfen einer Indigkarminlösung. Man läfst dann zu der Fl. aus einer Glashahnbürette titriertes Bromwasser zulaufen u. schüttelt lebhaft um. Das in Freiheit gesetzte Jod l. sich im $CS_2$, welcher violett wird, während die darüber stehende Fl. blau bleibt, bis ein Tropfen überschüssiges Bromwasser die Indigolösung entfärbt. Der Wert des Bromwassers mufs natürlich von Zeit zu Zeit wieder gegen eine bekannte KJ-Lsg. festgestellt werden. Um freies Br zu bestimmen, kann man zu der Lsg. reines Zinkpulver setzen. Das *Brom* verschwindet augenblicklich unter Bildung von Bromzink, das man dann in gewöhnlicher Weise mittels Silberlösung titrieren kann. (Cr. **110**. 520—22. [10/3.*].) SACHSSE.

**F. A. Gooch** und **P. E. Browning**, *Eine Methode zur Bestimmung von Jod in Haloidsalzen.* Die gewöhnlich angewandte Methode beruht auf der Rk., dafs Eisenoxydsalze J aus Haloidsalzen frei machen; man bestimmt das J alsdann im Destillate nach einer der bekannten Methoden. Falls das entstehende Eisenoxydulsalz sich nicht während der Operation partiell oxydierte, könnte der J-Gehalt der Haloidsalze aus dem Fe des gebildeten Eisenoxydulsalzes berechnet werden. Als Ersatz für Eisenoxydsalz schlagen die Vff. Arsensäure in Verbindung mit $H_2SO_4$ vor. Das Prinzip der neuen Methode ist folgendes: Starke $H_2SO_4$ treibt bekanntlich auf Kosten ihres eigenen O aus Jodiden J aus, während bei einfacher Verd. die Rk. in entgegengesetzter Richtung verläuft: das Jod geht wieder in HJ über, und das Reduktionsprod. der $H_2SO_4$ bildet sich in $H_2SO_4$ zurück. Bei Ggw. von Körpern, welche durch die Desoxydationsprodukte der $H_2SO_4$ leicht reduziert werden, findet die Einw. von $H_2SO_4$ auf Jodide ohne Unterbrechung leichter und vollständiger statt, da $H_2SO_4$ am Ende der Rk. als solche zurückbleibt. Bei Anwendung von Arsensäure als leicht reduzierbare Substanz verläuft die Rk. nach folgender Gleichung:

$$H_3AsO_4 + 2HJ = H_3AsO_3 + H_2O + J.$$

Vf. vertreibt alles J durch Kochen mit $H_2SO_4$ und bestimmt im Rückstande $As_2O_3$ bez. die vorhanden gewesene HJ durch Titration mit J. Liegt ein Gemisch von Jodiden, Bromiden und Chloriden vor, so verfährt man wie folgt: Die Substanz, welche nicht mehr Chlorid als 0,5 g NaCl entspricht und ebenso nicht mehr Bromid und Jodid enthalten soll, als 0,5 g KBr, bez. 0,5 g KJ entsprechen, wird in W. in einem 300 ccm-Erlenmeyerkölbchen gelöst und 2 g Dihydrokaliumarseniat, in W. gel., hinzugefügt. Darauf giebt man 20 ccm $H_2SO_4$ und so viel W. hinzu, dafs das ganze Volum 100 ccm beträgt. Man giebt eine Platinspirale in den Kolben, verschliefst die Öffnung lose mit einem zweifach kugelförmig ausgeblasenen Trockenrohre und kocht so lange, bis das Volum der Fl. 35 ccm beträgt. Über die Konzentration hinaus darf die Fl. nicht verdampft werden, da dann einerseits $AsCl_3$ verloren ginge, und andererseits eine Reduktion der $As_2O_5$ durch das vorhandene Bromid eintreten würde. Die zurückbleibende Fl. wird abgekühlt und nahezu mit NaOH ($NH_3$ ist weniger vorteilhaft) und dann vollständig mit $KHCO_3$ neutralisiert. Schliefslich giebt man von letzterem noch 20 ccm einer gesättigten Lsg. hinzu und titriert die vorhandene $As_2O_3$ mittels Normaljodlösung. Die Resultate sind ziemlich genau. (Sil. **39**. 188—201.) HEFFELM.

**Aubin** und **Quénot**, *Bestimmung des Stickstoffes in Düngemitteln.* Es handelt sich um Bestimmung des N in seinen drei Formen als organischer N, Salpetersäure- und Ammoniakstickstoff. Vff. behandeln das betr. Düngemittel mit einer 2%igen Tanninlösung, welche die Eiweifssubstanzen unl. macht, deren N dann nach KJELDAHL

bestimmt wird. Die l. und vom Tanninniederschlag befreite Substanz enthält die Ammoniaksalze u. Nitrate, die in gewöhnlicher Weise bestimmt werden. (Dafs dabei Fehler begangen werden können, ist offenbar, da die betr. Substanz den organischen N doch nicht blofs in Form von durch Tannin fällbaren Eiweifssubstanzen zu enthalten braucht. D. Ref.) (BPar. [3.] **3**. 241. 5/3. [7/2.*].) SACHSSE.

**Chappelle**, *Über die Bestimmung des Gesamtphosphors im Harn.* Man erhitzt 10 ccm Harn mit 5 ccm Schwefelsäure (konz.), bis die Fl. farblos geworden ist, verdünnt auf 50 ccm, neutralisiert mit Soda und behandelt mit Magnesiamixtur. Man kann auch mit Uranacetat nach dem Zusatze von Natriumacetat titrieren. (JPCh. [5.] **21**. 344—45. Lyon.) PROSKAUER.

**W. Younger**, *Über die Bestimmung der Arsensäure.* Man versetzt die Lsg. mit HCl u. KJ; das unter Bildung von arseniger Säure nach der Gleichung:

$$AsH_3O_4 + 2HCl + 2KJ = AsH_3O_3 + H_2O + 2KCl + J_2$$

in Freiheit gesetzte Jod wird durch Kochen der Lsg. vollständig entfernt und nach dem Erkalten wird die arsenige Säure mit titrierter Jodlösung titriert. Um zu verhindern, dafs in der Lsg., die einen Überschufs von KJ enthält, nach Entfernung des Jods beim Erkalten sich wieder Jod ausscheidet, setzt man einige Kubikzentimeter Glycerin hinzu, welches die Rk. sonst nicht beeinflufst. Die in Kontrollanalysen erhaltenen Ergebnisse beweisen die grofse Exaktheit die Methode. (JSI. **9**. 158—59. Manchester Section. [4/2.*].) BODLÄNDER.

**Georg Kafsner**, *Ein neues Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung des roten Blutlaugensalzes.* Man versetzt die Lsg. des Kaliumferricyanids mit Kalilauge im Überschufs, fügt $H_2O_2$ in geringem Überschufs zu, bis die Farbe der Lsg. in ein schwaches Gelb übergegangen ist, zerstört das überschüssige $H_2O_2$ durch Kochen der alk. Lsg. und titriert das entstandene Ferrocyankalium mit Chamäleon. (Ar. **228**. 182—86. Breslau.) BODLÄNDER.

**Alfred Ziegler**, *Eine neue Art der analytischen Bestimmung von Aluminium in Ferroaluminium und Aluminiumstahl.* Bei 10%igem *Ferroaluminium* schliefst Vf. $^1/_2$—1 g feinst gepulverter oder gesiebter Substanz mit $NaHSO_4$ auf, wobei $SiO_2$ ungelöst zurückbleibt. Die wss. Schmelzlösung desoxydiert man nach REINHARDT mit 10 ccm einer Lsg. von 1 $NaH_2PO_2$ in 2 W., u. fällt $Al_2O_3$ durch aufgeschlämmtes ZnO. Das $Al_2O_3$-haltige ZnO l. man in HCl u. fällt $Al_2(OH)_6$ mittels $NH_3$ doppelt. $NH_3$ mufs frei von $CO_2$ sein, da sonst ZnO, bez. $Fe_2O_3$ mit gefällt werden. Wie bei der Analyse des Ferrochroms befreit man die geglühte $Al_2O_3$ durch anhaltendes Schmelzen mit $Na_2CO_3$ oder Natriumkaliumcarbonat von den Verunreinigungen.

*Aluminiumstahl* wird ebenso analysiert wie Ferroaluminium oder in HCl gelöst, $SiO_2$ abgeschieden u. das Filtrat wie oben die Schmelzlösung weiter behandelt. Man nimmt 5—10 g zu einer Bestimmung. Al ist oft im Aluminiumstahl wegen gänzlicher Verschlackung durch Oxydation nicht nachzuweisen. — Vf. weist schliefslich noch auf STEAD's neue Methode zur Bestimmung geringer Mengen von Al in Eisen und Stahl (**90**. I. 293) hin. (D. **275**. 526—28.) HEFELMANN.

**Delfo Coda**, *Bestimmung des Zinks in seinen Erzen.* Vf. schlägt folgende schnelle u. genaue Methode vor, die sich auf die Eigenschaft des $Fe_2(OH)_6$ gründet, bei Ggw. von $(NH_4)_2SO_4$ u. Zn nur das erstere mit sich zu reifsen, wodurch Zn vollständig frei bleibt. 2,5 g Zn-Erz löst man in 15—20 ccm Königswasser, dampft zur Trockne ein, fügt 15—20 ccm $H_2SO_4$ hinzu und kocht bis zur völligen Vertreibung von $HNO_3$. Bei Gegenwart von Cu, Cd etc. verdünnt man und fällt diese mit $H_2S$, ist nur Pb vorhanden, so verdünnt man die Lösung mit Wasser und filtriert. Das Filtrat neutralisiert man mit $NH_3$, giebt 40 ccm $NH_3$, $^1/_4(NH_4)_2CO_3$ enthaltend, hinzu, kühlt ab, füllt auf 500 ccm auf u. titriert mit $Na_2S$-Lösung und Nitroprussidnatrium als Indikator. Nach dem Titrieren schüttelt man kräftig um,

läfst stehen u. setzt vorsichtshalber noch $^2/_{10}$ ccm $Na_2S$-Lsg. hinzu u. prüft wieder mit Nitroprussidnatrium. Von anderen Metallen wie Pb, Ni, Co, Cu, Cd u. As übte nur Pb in den sardinischen Zn-Erzen schädlichen Einfluſs auf die Genauigkeit der Methode aus. (Ö. **38**. 123—25. Monteponi.) HEFELMANN.

**H. N. Warren**, *Analyse von Zinkkupferlegierungen*. Die Legierung, z. B. Messing, wird in Form von Feilspänen durch Erwärmen mit starker Schwefelsäure aufgelöst, u. dann mit W. hinreichend verd. Man wirft dann in die Fl. eine genügende Menge von Magnesiumband, um alles Cu zu fällen. Dasselbe wird filtriert, zuletzt mit Ä. gewaschen, getrocknet u. gewogen. Ist Zinn, Antimon oder andere Metalle derselben Gruppe vorhanden, so muſs das Cu weiter untersucht werden. Zu dem Filtrate von dem Kupfer setzt man hinreichende Mengen von Natriumacetat u. fällt Eisen durch Kochen, während Zink nunmehr als Acetat in der Fl. bleibt. In dieselbe bringt man nun wieder Magnesium, und zwar diesmal besser in Form einer dicken Platte oder eines Stabes als in Form von Band, damit das gefällte Zink sich besser davon trennen läfst. Das Zink wird wie oben das Cu behandelt. (ChN. **61**. 136. 21/3.) SACHSE.

**Ewald**, *Über die sogenannte Rosenbach'sche Reaktion im Harn*. Vf. bestätigt im ganzen die Beobachtungen ROSENBACH's (**89**. I. 694). Indigrot ging in allen Fällen dem Indigblau parallel. In manchen Fällen, in denen dauernd Indigrot nachzuweisen war, konnte es durch Entziehung der Eiweiſskost zum Schwinden gebracht werden. Die Muttersubstanz des roten Farbstoffes ist noch nicht isoliert worden. Der Bildung des roten u. blauen Farbstoffes liegen gleiche Bedingungen, nämlich Störungen des Darmstoffwechsels, und zwar im wesentlichen des Dünndarmes, zu Grunde. Prognostische oder diagnostische Bedeutung haben die Rkk. nicht. (DMZ. **90**. Nr. 16; PCH. **31**. 165.) HEFELMANN.

**R. Neumeister**, *Reaktionen der Albumosen und Peptone*. Vf. bespricht die Biuretreaktion, die Fällungen der Albumosen mit Essigsäure u. Chlornatrium, Essigsäure und Ferrocyankalium, sowie mit Salpetersäure, die Fällung durch Phosphorwolframsäure, Gerbsäure, Jodquecksilberjodkalium, Pikrinsäure, Kupfersulfat u. Quecksilberchlorid, sowie das Aussalzen der Albumose mit Ammoniumsulfat. Die Absicht des Vf. bei Abfassung seiner Abhandlung war, die bezüglichen, in zahlreichen früheren Arbeiten zerstreuten Angaben zusammenzufassen u. durch eigene Verss. zu ergänzen. (ZB. **26**. 324—47. 28/3.) SACHSE.

**L. Scholvien**, *Zur Prüfung des Chloroforms auf Aldehyd mittels Phenolphtaleïnkalium*. Die Phenolphtaleïnprobe, welcher von RITSERT jeder Wert abgesprochen worden ist, hat in die neue niederländische Pharmakopöe Eingang gefunden und wird wie folgt ausgeführt: In einem geschlossenen Glase werden 10 ccm Chlf. mit 2 ccm einer Mischung von 1 Tropfen Phenolphtaleïnlsg. (1 : 100), 1 ccm Normalalkali und 149 ccm W. zusammengebracht. Diese Mischung soll innerhalb 24 Stunden nicht entfärbt werden. $CO_2$ wirkt unter diesen Umständen nicht schädlich ein. Vf., der die Phenolphtaleïnproben eingehend studiert hat, kommt zu folgenden Ergebnissen: 1) Aldehyd findet sich nicht gerade selten im Chlf. und läfst sich durch Sättigen mit $NH_3$ und Ausschütteln mit W. in Substanz oder durch fuchsinschweflige Säure oder durch diazobenzolsulfosaures Kalium nachweisen. 2) Aldehyd entfärbt Phenolphtaleïnlsg. nur sehr langsam, kann infolgedessen durch dieses Reagens kaum oder nur unsicher nachgewiesen werden. Bei sofortiger Entfärbung ist die Ursache keinesfalls im Aldehyd zu suchen. 3) Wird Chlf. nachgewiesen, und tritt sofortige Entfärbung ein, so ist neben dem Aldehyd (bei Abwesenheit von $CO_2$) vielleicht Ameisensäureäther vorhanden. (PZtg. **35**. 159—60.) HEFELMANN.

**Eduard Ritsert**, *Zur Prüfung des Phenacetins*. Vf. prüfte sechs Handels-Phenacetine kapillaranalytisch nach LANGKOPF und fand, daſs sämtliche Proben eine etwas mehr oder weniger gelbliche Zone auf dem Filtrierpapier hervorbrachten, wo-

durch bestätigt wird, was Vf. vor kurzem (**90**. I. 496) beobachtete: daſs die meisten Handelsphenacetine noch nicht vollkommen chemisch reine Verbb. sind. Einen schädlichen Einfluſs scheinen die Verunreinigungen auf die therapeutische Wirkung übrigens nicht auszuüben, da zu den ersten klinischen Unterss. ein ganz unreines Präparat gedient hat. Jetzt werden weit reinere Verbb. in den Handel gebracht, als vor zwei Jahren; die früher dargestellten Präparate zeigten, wie Vf. fand (**88**. 1186), nach dem Kochen mit HCl auf Zusatz von $Fe_2Cl_6$ eine violettrote Färbung, wahrscheinlich infolge der Ggw. von Meta- u. Paradiamidoverbb., welche bei den heutigen Präparaten nicht mehr auftritt. — Im weiteren wendet sich Vf. gegen die Angaben von LÜTTKE (**90**. I. 496), welcher den beigemengten Ortho-Verbb., ohne physiologische Belege beizubringen, nur geringe toxische Wirkung beimiſst und zwei Proben, eine Identitätsprobe und eine Reinheitsprüfung angegeben hat, die Vf. als sehr unzuverlässig gefunden hat. Die LÜTTKE'sche Identitätsprobe hatte Vf. a. a. O. schon früher zum Nachweis von Phenacetin im Harn angegeben, für den Identitätsbeweis aber die Rk. mit $CrO_3$ vorgeschlagen. Nach der Vorschrift von LÜTTKE arbeitend, erhielt Vf. bei sieben Phenacetinen nach dem Kochen mit konz. HCl auf Zusatz verd. $Fe_2Cl_6$-Lsg. niemals eine blutrote, sondern nur eine gelbbraune Färbung, die blutrote Färbung trat dagegen ein, wenn Vf. die mit $Fe_2Cl_6$-Lsg. versetzte, in HCl gekochte Phenacetinlsg. abermals einige Zeit kochte. Vermutlich liefert das beim Kochen mit HCl abgeschiedene Amidophenetol $C_6H_4(OC_2H_5)NH_2$ mit $Fe_2Cl_6$ keine Färbung, während beim abermaligen Kochen mit $Fe_2Cl_6$ das Amidophenetol die $C_2H_5$-Gruppe abspaltet und in Amidophenol, $C_6H_4(OH)NH_2$, übergeht, das, wie alle Phenole, mit $Fe_2Cl_6$ die Rotfärbung verursacht. Da im Phenacetinharn die Rotfärbung direkt eintritt, so scheint dem Vf. erwiesen zu sein, daſs das Phenacetin im menschlichen Körper direkt in Amidophenol, unter Abspaltung der Acetyl- und Äthylgruppe, umgewandelt wird. Sonderbarer Weise tritt die dunklere Färbung deutlicher hervor, wenn Phenacetin mit verd. HCl erwärmt und dann heiſs mit $Fe_2Cl_6$ versetzt wird; dieselbe Lsg. in der Kälte ebenso behandelt, reagiert dagegen nicht. Die LÜTTKE'sche Identitätsrk. ist, abgesehen von der ungenauen Angabe, aber auch unbrauchbar, weil die Salze der Diamidophenole die gleiche Färbung erzeugen. Auch die LÜTTKE'sche Reinheitsprüfung charakterisiert Vf. als ungenau. (PZtg. **35**. 119—20. 22/2.) HEFELMANN.

**J. Lüttke**, *Zur Phenacetinfrage.* Vf. ergänzt seine frühere Mitteilung (**90**. I. 496) über Phenacetinprüfung und verteidigt letztere gegen die von RITSERT erhobenen Einwände. Phenacetin soll nach anhaltendem Kochen mit HCl auf Zusatz von $Fe_2Cl_6$ tiefrote Färbung geben, wie Vf. angab; denn salzsaures Amidophenetol rötet sich auf Zusatz von $Fe_2Cl_6$. Kocht man nicht anhaltend, so wird die Abspaltung der Acetylgruppe nicht erreicht, kocht man die Probe nach Zusatz von $Fe_2Cl_6$ weiter, so geht eine durch Miſsfärbung und den charakteristischen Chinongeruch kenntliche Oxydation zu Chinon vor sich. Vf. bemerkt, daſs die heute auf dem Markte befindlichen Phenacetine allerdings keine Diamidophenole enthalten, während er in einem graurötlichen Erstlingsprod. solche nachweisen konnte. (PCH. **31**. 147—48.) HEFELMANN.

**Eduard Ritsert**, *Zur Phenacetinfrage.* Vf. hält nach wiederholten Unterss. die gegen die von LÜTTKE angegebene Phenacetinprüfung gemachten Einwände völlig aufrecht und bemerkt, daſs er selbst nach 10 Minuten langem Kochen verschiedenster Phenacetinsorten mit Acid. hydrochloric. Ph. G. niemals die spezifische tiefrote Färbung erhalten hat, und daſs selbst reines Amidophenetol (auf dessen Ggw. LÜTTKE seine Rk. gründet. Der Ref.) in konzentrierter Salzsäure die Rk. absolut nicht giebt. Wie auch THOMS beobachtet hat, tritt die Rk. sofort ein bei Anwendung einer sehr verd. Salzsäure; bei einer mäſsig konz. Salzsäure erst nach abermaligem Kochen mit $Fe_2Cl_6$ und mit einer ganz konz. Salzsäure (Acid. hydrochloric. Ph. G.) überhaupt nicht. (PZtg. **35**. 174.) HEFELMANN.

**Eduard Ritsert**, *Zur Prüfung des Chloroforms auf Aldehyd mit Phenolphtalein-*

*kalium.* Vf. nimmt das Verdienst für sich in Anspruch, die Phenolphtaleïnprobe völlig aufgeklärt zu haben, und weist nach, daſs SCHOLVIEN (vorst. Ref.) von ganz anderen Grundbedingungen bei seinen Unterss. ausging als Vf. Letzterer verwendete eine ganz schwache Phenolphtaleïnlsg., welche fast nicht mehr Alkali, als eben zur Bild. des roten Farbstoffes Phenolphtaleïnkalium nötig war, enthielt, dagegen hat SCHOLVIEN in ganz anderer Weise diejenige Alkalimenge bestimmt, welche in gewisser Zeit verbraucht wird, und hat sogar den zu unters. Aldehyd vorher mit Phenolphtalein titriert, hat also gerade die grundlegende Manipulation des Vfs vorweg ausgeführt. Vf. bestätigt die Ansicht, daſs reiner Äthylaldehyd, namentlich in konz. Form, Phenolphtaleïnkaliumlsg. nur sehr langsam entfärbt, machte aber die Wahrnehmung, daſs, wenn er Spuren Äthylaldehyd zu Chloroform setzte, nach einiger Zeit, obgleich keine Säurebildung konstatiert werden konnte, ein sofortiger Mehrverbrauch von Phenolphtaleïnkaliumlsg. eintrat. Es ist demnach im Chlf. ein Körper vorhanden, der auf alk. Phenolphtaleïnlsg. entfärbend einwirkt, aber keine Säure ist. Die Ggw. von Ameisensäureäthyläther hält Vf. für denkbar, aber für thatsächlich unbewiesen. Vf. wiederholt, daſs gerade die besten Handelsmarken mehr Phenolphtaleïnkaliumlsg. entfärben als minder gute, und daſs Chlf.-Sorten, welche nicht sauer reagieren, aber Phenolphtaleïnkaliumlsg. entfärben, auch die Aldehydrk. mit Diabenzolsulfosäure hervorrufen, während die von SCHOLVIEN angegebene Fuchsinschwefelsäurerk. in manchen Fällen im Stiche läſst. Vf. läſst es unentschieden, ob die Diazobenzolsulfosäurerk. gebenden Verbb. wirkliche Aldehyde oder nur aldehydähnliche Körper sind. Ameisensäureäthyläther giebt letztere Rk. nicht. (PZtg. **35**. 180—81.) HEFELMANN.

**A. Jorissen** und **J. Henrard**, *Einige Beobachtungen über den Nachweis von fremden Fetten in der Butter. I.* Die Vff. wollen beweisen: 1) daſs die Butter in Belgien ebensowenig gleichmäſsig zusammengesetzt ist wie die Butter anderer Länder; 2) daſs man sich hüten muſs, systematisch auf Verfälschung zu schlieſsen, falls die für die unlöslichen oder flüchtigen Fettsäuren gefundenen Zahlen anzuzeigen scheinen, daſs ein relativ geringer Zusatz fremder Fette stattgefunden hat, und 3) daſs man in Belgien darauf verzichten muſs, zahlenmäſsig den Gehalt an fremden Fetten anzugeben. Daſs die normalen HEHNER'schen Zahlen auch bei notorisch reiner Butter überschritten werden, haben die Vff. an einer Probe beobachtet, welche 89,95% unl. Fettsäuren lieferte. (RFa. **3**. 139—41.) HEFELMANN.

**E. Guenez**, *Maſsanalytische Bestimmung des Tannins.* Wenn man in eine kochende Lsg. von Brechweinstein, welcher eine passende Anilinfarbe zugesetzt ist, eine Lsg. von Tannin flieſsen läſst, so entsteht ein Nd. von Antimontannat, welcher den Farbstoff mit niederreiſst. Ist die Menge des Tannins hinreichend, so wird die Fl. farblos. Der Brechweinstein muſs im Verhältnisse zum Farbstoff im Überschusse sein. Das Volum der gefärbten Brechweinsteinlösung u. das Volum der Tanninlösung, die zu ihrer Entfärbung nötig ist, stehen immer im Verhältnis. Verdünnung hat keinen Einfluſs auf das Resultat. Eine bestimmte Menge Antimontannat fixiert immer dieselbe Menge Farbstoff. Bringt man eine Gallussäurelösung in eine sd. Brechweinsteinlösung, so entsteht ein Nd. von Antimongallat nicht sofort, während der Tannatniederschlag sich augenblicklich bildet. Man bereitet sich eine Lsg. von 12 g Brechweinstein u. 1 g Poirier-Grün 4JE in 1 l W. Die Titerstellung dieser Lsg. geschieht mit einer Lsg. von Tannin in Ä. Man bereitet eine solche von 5—6 g in 1 l und setzt etwas alkoh. Thymollösung zu, um die Entwickelung von Schimmel zu verhindern. Die Lsg. läſst man nach u. nach zu 20 ccm der mit dem gleichen Volum W. verd. sd. Farbstofflösung flieſsen, bis diese entfärbt ist, wobei man nach jedem Zusatz wieder aufkocht. Sobald die Entfärbung der Fl. vollständig ist, notiert man das Verhältnis zwischen der verbrauchten Tanninlösung und der Brechweinsteinlösung. (Cr. **110**. 532—34. [10/3.*].) SACHSSE.

Schluſs der Redaktion: den 8. April 1890.

# Chemisches Central-Blatt.

**1890 Band I.** **No. 18.** **30. April.**

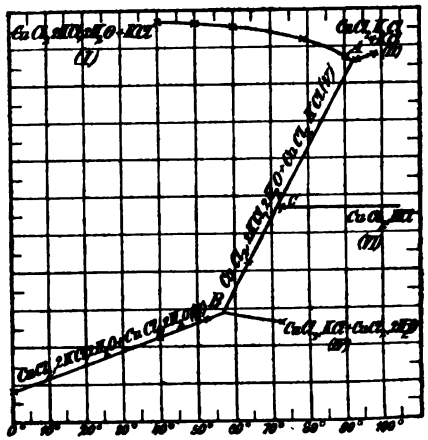

## Allgemeine und physikalische Chemie.

**L. Houllevigne**, *Elektrolyse eines Salzgemenges in wässeriger Lösung.* BUFF hat ein Gemenge von Schwefelsäure und Salzsäure elektrolysiert und gefunden, daſs sich beide Verbb. in konstanten Verhältnissen zers., welches auch die Intensität des Stromes war. Ähnliche Verss. hat Vf. mit einem Gemenge der Sulfate von Cu und Zn gemacht. Bei konstanter Intensität war die Zus. des erhaltenen Messings unabhängig von der Differenz des Potentials zwischen den beiden Elektroden mit Ausnahme in der Nachbarschaft der minimalsten elektromotorischen Kraft, bei welcher das Zink anfängt, sich abzuscheiden. (Cr. **110**. 637—40. [24/3.*].) SACHSSE.

**Wilhelm Meyerhoffer**, *Über die gesättigten Lösungen der Verbindungen von Cuprichlorid und Kaliumchlorid.* Vf. hatte früher (**89**. I. 738) die beiden Umwandlungen:

$$CuCl_2.2KCl.2H_2O = CuCl_2.KCl + KCl + 2H_2O$$
$$CuCl_2.2KCl.2H_2O + CuCl_2.2H_2O = 2CuCl_2.KCl + 4H_2O$$

ermittelt; die Übergangstemperaturen der beiden Reaktionen sind 92, bez. 55°; unterhalb derselben sind nur die links, oberhalb nur die rechts stehenden Systeme existenzfähig. Die gegenwärtige Arbeit ist der Untersuchung der Löslichkeitsverhältnisse der verschiedenen Systeme, die man aus Kupferchlorür und Chlorkalium bilden kann, gewidmet, nämlich: I. $CuCl_2.2KCl.2H_2O$ + KCl, II. $CuCl_2.KCl$ + KCl, III. $CuCl_2.2KCl.2H_2O + CuCl_2.2H_2O$, IV. $CuCl_2.KCl + CuCl_2.2H_2O$, V. $CuCl_2.2KCl.2H_2O + CuCl_2.KCl$, VI. $CuCl_2.KCl$. Die Bestimmungen geschahen in der Weise, daſs die verschiedenen Salzgemische mit wenig W. einige Stunden in einem Kolben mittels Turbine gerührt wurden; der Kolben stand in einem Wasserthermostaten, der mittels einer elektrisch regulierbaren Heizvorrichtung auf beliebige Temperatur gebracht werden konnte. Die gesättigte Lsg. wurde titrimetrisch analysiert. Die Resultate werden am anschaulichsten, wenn man, wie auf nebenstehender Kurventafel, die Temperaturen als Abscissen und das Verhältnis des an das Kalium zu dem an das Kupfer gebundenen Chlor als Ordinaten aufträgt. Das Kurvenbild beweist zunächst aufs neue den fundamentalen Satz, daſs jedem Körper oder System eine eigene Löslichkeitskurve zukommt, welche stetig verläuft, solange die am Boden befindlichen Körper keine Umwandlung erleiden. Tritt eine solche ein, so verrät sich dies durch einen Knick der Löslichkeitskurve; wenn also im Sinne der beiden obigen Reaktionen System I. in II. und System III. in IV. sich umwandelt, so müssen bei den entsprechenden Temperaturen 92° und 55° die Löslichkeitskurven



eine sprungweise Richtungsänderung erleiden, wie es auf der Kurventafel auch thatsächlich der Fall ist; daraus folgt zugleich, dafs die Löslichkeitskurven zweier in einander verwandelbaren Systeme bei der Übergangstemperatur einander gleich werden.

Wenn man auf Kurve II. sich befindet und die Temperatur sinken läfst, so braucht man nicht notwendig auf Kurve I. zu gelangen; es wird dies nur geschehen, wenn in dem auf dem Boden der gesättigten Lsg. lagernden festen Salzgemische KCl im Überschusse ist, weil nur dann alles Cuprikaliumchlorid, ($CuCl_2.KCl$), in Cupribikaliumchlorid, ($CuCl_2.2KCl.2H_2O$), übergehen und sich so in System I. verwandeln kann. Ist hingegen $CuCl_2.KCl$ im Überschusse, so wird nach erfolgter Umwandlung System V. resultieren, und man befindet sich auf Kurve V. Auf diese Kurve kann man nun noch auf einem zweiten Wege gelangen. Durch Temperaturerhöhung gelangt man bei 56° von System III. zu System IV, wenn $CuCl_2.KCl$ im Überschusse vorhanden ist, und somit aus dem festen Salzgemische alles $CuCl_2.H_2O$ verschwindet; im anderen Falle aber wird alles $CuCl_2.2H_2O$ in $CuCl_2.KCl$ übergehen, und nach erfolgter Umwandlung liegt System V. auf dem Boden der Lsg., d. h. man gelangt auch von Kurve III. auf V. Die Messungen des Vf's. lehren, dafs Kurve V. sehr nahe die gerade Verbindungslinie der beiden Übergangspunkte *A* und *B* bildet.

Es folgen einige Betrachtungen des Vf's. über den Fall, wo Doppelsalze in Berührung mit W. unzersetzt bleiben; bei dem Cuprikaliumchlorid ist dies nur oberhalb 72° der Fall (Kurve VI.); unterhalb dieser Temperatur scheidet sich gleichzeitig Cupribikaliumchlorid aus; ebenso scheidet letzteres Doppelsalz, mit W. behandelt, in dem ganzen beobachteten Temperaturintervall KCl aus. Wenn man jedoch das Verhältnis der das Doppelsalz bildenden Einzelbestandteile so wählt, dafs die entstehende Lsg. an ausgeschiedenen Bestandteile gerade gesättigt ist, so ist neben derselben das reine Doppelsalz existenzfähig und kann daher rein gewonnen werden. Zur Darst. reiner Doppelsalze ist daher die Kenntnis der Löslichkeitsverhältnisse von praktischem Interesse. Bei der Diskussion der RÜDORFF'schen Vers. über die gleichzeitige Löslichkeit zweier Salze, die einen Bestandteil gemeinsam haben, ergiebt sich, dafs man die bei der Versuchstemperatur existenzfähigen Hydrate und Doppelsalze kennen mufs, um die Frage nach der Zahl der aus ihnen zu erhaltenden gesättigten Lsgg. beantworten zu können. Die GIBBS'sche Phasenregel bewährt sich auch an den vom Vf. beobachteten Gleichgewichtszuständen; *A* und *B* stellen „fünffache Punkte" (ZP. 270) dar. Ebenso wie die Löslichkeiten werden natürlich auch die Maximaltensionen der ineinander verwandelbaren Systeme bei den Übergangstemperaturen einander gleich, was einige mit dem FROWEIN'schen Differentialthermometer ausgeführte Messungen bestätigen. Die vom Vf. am Schlusse entwickelten thermodynamischen Formeln gestatten keinen kurzen Auszug. (ZP. 5. 97—132. 6/3. [Sept. 89.] Laborat. Amsterdam.) NERNST.

**Spencer Umfereville Pickering**, *Natur der Lösungen.* Der experimentelle Teil enthält eine sehr grofse Anzahl Bestimmungen der D. von Mischungen aus Schwefelsäure und W., welche bei den Temperaturen 8, 18, 28 und 38° ausgeführt sind und nach den Angaben des Vf's. grofsenteils eine Genauigkeit von zwei Einheiten der fünften Dezimale besitzen; ferner wurde der Ausdehnungskoeffizient und die spezifische Wärme der gleichen Gemische ermittelt, letzteres in der Weise, dafs für zwei Lsgg. verschiedener Konzentration die beim Zusammengiefsen entstehende Wärmetönung bei zwei verschiedenen Temperaturen bestimmt wurde. Messungen der Lösungswärme führten den Vf. zu dem Resultate, dafs dieselbe in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration eine sehr verwickelte Funktion und nicht durch einen so einfachen Ausdruck, wie von THOMSEN angegeben, darstellbar ist. Das reichhaltige Beobachtungsmaterial, wegen dessen auf das Original verwiesen werden mufs, bespricht Vf. nun sehr ausführlich vom Standpunkte der MENDELEJEFF'schen „Hydrattheorie" (ZP. I. 273). Die derselben zu Grunde liegende Forschungsmethode

besteht darin, daſs man eine physikalische Eigenschaft der Lsg. in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration untersucht; da sich jede Eigenschaft kontinuierlich ändert, so wird man durch Differentiation entweder zu einer kontinuierlichen Kurve oder aber zu einem Systeme verschiedener Kurven gelangen; letztere müssen bei ihrer weiteren Differentiation schlieſslich zu einem Systeme gerader Linien führen. Die Punkte, in denen diese geraden Linien zusammenstoſsen werden, sollen eine chemische Veränderung der Lsg. repräsentieren, d. h. dort soll plötzlich (oder nahezu plötzlich) ein Hydrat in ein anderes übergehen.

Da dieselben oder ähnliche Trugschlüsse, wie auch hier, schon früher wiederholt die Grundlage sehr mühevoller Untersuchungen gewesen sind, so weist Ref. kurz darauf hin, daſs man bei der Unsicherheit in dem Aufsuchen der Differentialquotienten einer empirisch ermittelten Kurve jede einigermaſsen unregelmäſsig verlaufende Kurve, besonders mit einigem guten Willen, durch Differenzierung sehr schnell in ein System gerader Linien auflösen kann. Wenn dies nach den Beobachtungen und Rechnungen des Vf's. für die D. der Schwefelsäurelsgg. bereits nach der zweiten Differentiation geschieht, so beweist dies nur, daſs entweder die Dichte in ziemlich komplizierter Weise sich mit der Konzentration ändert, oder aber — daſs bei den verschiedenen Konzentrationen in die Messungen des Vf's. verschieden groſse konstante Fehler eingegangen sind. Aus der Existenz derartiger „Sprungstellen" aber auf diejenige von Hydraten zu schlieſsen, muſs als ein unbesonnenes Verfahren bezeichnet werden, welches einer rationellen Unterlage entbehrt.

Vf. konstatiert nun, daſs bei den Schwefelsäurelösungen eine zweimalige Differentiation unbedingt erforderlich sei, um zu „ziemlich" geraden Linien zu gelangen; wenn er infolgedessen Mendelejeff, welcher der Vater dieser „Forschungsmethode" ist und im gleichen Falle schon nach einer einmaligen Differentiation gerade Linien erhalten hat, Übereilung vorwirft, so muſs man darin eine gewisse Ironie des Schicksals erblicken. Auch die Betrachtung der Kontraktion, des Ausdehnungskoeffizienten, der spez. Wärme, der Lösungswärme und der elektrischen Leitfähigkeit (**88**. 169) führt nach zweimaliger Differentiation zu „Sprungstellen", und zwar natürlich zu um so deutlicheren, je unsicherer die betreffenden Messungen sind. Daſs bei den verschiedenen Eigenschaften einige der „Sprungstellen" ziemlich bei denselben Konzentrationen liegen, entbehrt vielleicht nicht einer immerhin beachtenswerten thatsächlichen Grundlage, wenn es auch keineswegs ein solch wunderbares Zusammentreffen ist, wie Vf. es hinstellt. Bedenklich erscheint selbst dem Vf. die groſse Anzahl von Knicken der zweiten derivierten Kurve, doch hindert es ihn nicht, mit groſser Sicherheit auf die Existenz von nicht weniger als 17 Hydraten, variierend in ihrem Gehalte an W. von 1—5000 (sic!) Molekülen, zu schlieſsen. (Vergl. auch **88**. 599; **89**. II. 14.) (JCh. **57**. 64—184. 1/4.) Nernst.

## Organische Chemie.

**R. Duvillier**, *Neue Darstellungsweise der Betaïne.* Man läſst ein Alkyljodid auf ein Zinksalz einer Amidosäure bei Ggw. von Zinkoxyd einwirken. Das *Valeryltrimethylbetaïn* erhält man, indem man bei 100—140° im geschlossenen Rohre Jodmethyl auf amidovaleriansaures Zink und Zinkoxyd in geeigneten Verhältnissen einwirken läſst:

$$\left[\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH-CH(NH_2)-COO\right]_2Zn + 8CH_3J + 2ZnO =$$

$$2\left[\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH-\underset{H}{\overset{J-N-(CH_3)_3}{\overset{|}{C}}}-COOCH_3\right] + 3ZnJ_2 + 2H_2O.$$

Jodid des Methyltrimethylamidoisovalerats.

Man verseift den entstandenen Ä. durch Kochen mit W., behandelt mit Schwefelbarium, um das Zink zu fällen, entfernt das Ba genau mit Schwefelsäure, dann das Jod mit Silberoxyd und stellt dann das Platinsalz dar, welches nach Fällung des Pt mit $H_2S$ ein Chlorid liefert, aus welchem das Goldsalz dargestellt werden kann. (Cr. **110**. 640—42. [24/3.*].) SACHSSE.

**Gerhard Lange**, *Zur Kenntnis des Lignins.* In Fortsetzung seiner Unters. (**89**. II. 404) hat Vf. nunmehr das Tannenholzlignin untersucht. Dasselbe wurde in derselben Weise wie das Buchen- und Eichenholzlignin dargestellt und zeigte auch alle Eigenschaften der letzteren. Durch Schmelzen mit Kali wurde das Tannenholzlignin in eine in A. l., durch Ä. fällbare, und eine in A. unl. Ligninsäure gespalten, welche ebenfalls den entsprechenden Prodd. aus Buchen- und Eichenholz ganz analog waren. Durch wiederholtes Auflösen des in A. unl. Teils und Fällen mit Schwefelsäure wird derselbe ebenfalls in A. l. In den Fll., aus welchen durch Schwefelsäure die Ligninsäuren ausgefällt worden waren, wurden ferner Brenzkatechin, Protokatechusäure, fette Säuren, Ammoniak nebst Spuren höherer Basen nachgewiesen. Bernsteinsäure, welche ERDMANN in der Kalischmelze des Tannenholzlignins aufgefunden haben will, konnte nicht beobachtet werden. (Z. **14**. 217—26. 15/12. 89. Strassburg. Physiol.-chem. Institut.) SACHSSE.

**L. Garzino**, *Untersuchungen über m-Dichlor- und m-Dibromphenol.* GUARESCHI und DACOMO (B. 18. 1173) erhielten durch Nitrieren von Propionyltrichlor- (resp. -brom-) phenol Dichlor- (resp. -brom-) nitrochinon. Vf. untersuchte, ob aus Propionyldichlor- (resp. -brom-) phenol durch gleiche Behandlung Monochlor- (resp. -brom-) nitrochinon entstünde. Das Propionyldichlorphenol, erhalten aus Propionylchlorid und m-Dichlorphenol, ist eine dicke Flüssigkeit, die stark nach Propionylchlorid riecht und bei 0° nicht erstarrt. K. 255—257° (n. korr.). Nitriert man dieselbe ohne abzukühlen, so erhält man ein Dinitrodichlorphenol und daneben in sehr geringer Menge eine gelbliche Substanz in schuppenförmigen Krystallen (F. 210—211°), die indessen kein Nitrochlorchinon ist. Trägt man für gute Abkühlung Sorge, so bildet sich letzterer Körper nicht.

Das *Dichlordinitrophenol* bildet gelbe Krystalle, F. 105—106°, ll. in Ä., konz. A., Chlf., l. in h. W. Sublimiert nicht, verspritzt bei raschem Erhitzen, zers. Metallcarbonate in der Kälte und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. — $C_6HCl_2(NO_2)_2OK$ + $^1/_2H_2O$ rote, nadelförmige Krystalle, die sich zu Haufen vereinigen, sll. in W. — $[C_6HCl_2(NO_2)_2O]_2Ba$ + $3H_2O$ und + $2H_2O$, erstes gelblich und leichter l. in W., zweites rötlich und schwerer l. in W. — $[C_6HCl_2(NO_2)_2]_2Ba$ + $3H_2O$, citronengelbe, prismatische Krystalle, l. in W.

Das *Propionyldibromphenol* ist eine farblose Fl., die sich bei der Dest. etwas zers., $K_{18}$ 220—225° (n. korr.); unl. in W., sll. in A. und Ä. Nitriert man dieselbe ohne abzukühlen, so erhält man hauptsächlich ein *Dinitrodibromphenol* neben einer sehr geringen Menge einer gelblichen, nicht weiter untersuchten Substanz, die über 200° u. Zers. schm. Kühlt man stark ab, so bekommt man nicht, wie bei der Chlorverbindung, das Dinitroprod. allein, sondern auch noch das Propionylderivat eines Mononitrodibromphenols. — Dinitrodibromphenol bildet rotgelbe Krystalle, F. 146 bis 146,5° (korr.), entwickelt Gas beim Schm.; sll. in konz. A., wl. in k. W., mehr in h. W.; sll. in Ä., woraus es in schönen rhomboëdrischen Krystallen sich ausscheidet; ist mit Wasserdämpfen flüchtig, zers. Carbonate in der Kälte und verspritzt bei schnellem Erhitzen. — $C_6HBr_2(NO_2)_2OK$ + $^1/_2H_2O$, krystallisiert aus W. in länglichen, tiefroten, zu Gruppen vereinigten Nadeln; wl. in W. — $[C_6HBr_2(NO_2)_2O]_2Ba$ + $3H_2O$ und + $2H_2O$, kleine prismatische, rote Krystalle, die u. Mk. zu Dendriten vereinigt erscheinen. — *Propionylnitrodibromphenol*, $C_6H_2Br_2(NO_2)OC_3H_5O$, krystallisiert aus verd. A. in schönen monoklinen Krystallen, F. 54—55°. Durch Verseifen

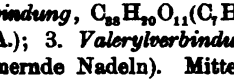
erhält man das *Nitrodibromphenol* selbst. Es ist von glänzend gelber Farbe und schm. bei 90—91°. Sein Bariumsalz ist rot und pulverförmig.

Die Stellung der Nitrogruppen in obigen Verbindungen ist nicht festgestellt. (ATor. **25**. 12/1. [Dez. 1889.] Turin. Univ.-Lab. Sep. v. Vf.) LE BLANC.

**L. Garzino**, *Untersuchungen über Chlordibrom- und Bromdichlorphenol und über ihre Umwandlung in Chinone* (s. vorst. Ref.) Bei Behandlung von m-Dibromphenol mit trockenem Cl (bei ca. 40°) konnte nur ein Chlordibromphenol erhalten werden, wahrscheinlich $C_6H_2(OH)^1Br_2^{2\cdot4}Cl^5$, F. 76°; es krystallisiert aus verd. A. in weifsen, seidenglänzenden Krystallen, sll. in Ä., Chlf., Bzn., l. in verd. Essigsäure, fast unl. in W., flüchtig mit Wasserdämpfen und sublimiert schon bei gewöhnlicher Temperatur. — $(C_6H_2Br_2ClO)_2Ba + 2^1/_2H_2O$, kleine, geblichweifse Nädelchen; die wss. Lsg. zersetzt sich beim Verdunsten zum Teil, wl. in Wasser. — *Benzoylchlordibromphenol*, $C_6H_2Br_2ClOC_6H_5CO$, kleine weifse, prismatische Krystalle, F. 65—65,5°. — *Propionylchlordibromphenol*, $C_6H_2Br_2ClOC_3H_5O$, krystallisiert aus 80%ig. A. in weifsen Krystallen, F. 31,5—32°. Nitriert man letzteren Körper, so erhält man *Chlorbromnitrochinon*, die Ausbeute ist sehr gering, es schm. unter Zers. und Gasentwicklung bei 227—228° (F. von Dichlornitrochinon 219—221°, F. von Dibromnitrochinon 244—246°), unl. in k. und h. W., swl. in Ä., unl. in k. 95%ig. A., wl. in h. A., worin es sich bräunt u. saure Reaktion annimmt, reagiert mit $NH_2OHHCl$, mit Phenylhydrazin und Anilin.

Durch Nitrierung des Propionylbromdichlorphenols (**87**. 1546) durfte man nun erwarten, auch ein Chlorbromnitrochinon zu erhalten, das vielleicht mit vorstehendem identisch wäre und jedenfalls zur Aufklärung der Konstitution dieser Verb. beitrüge. Es bildete sich jedoch nur das Propionylderivat eines Nitrobromdichlorphenols und ein Körper ($\alpha$) von der Zus. $C_{12}H_4Cl_2BN_2O_7$, dessen Konstitution nicht ermittelt werden konnte, F. 215-217°. Das Propionylnitrobromdichlorphenol, $C_6H(NO_2)BrCl_2C_3H_5O$, ist s. wl. in Wasser und krystallisiert aus sd. A. in grünlichweifsen Rhomboëdern, F. 88,5—89°. (ATor. **25**. 12/1. [Dez. 1889.] Turin. Univ.-Lab. — Sep. v. Vf.) LE BLANC.

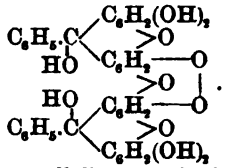
**O. Döbner** u. **A. Förster**, *Über Pyrogallolbenzeïn*. Durch Erhitzen von Pyrogallol (2 Mol.) und Benzotrichlorid (1 Mol.) auf etwa 160° u. darauffolgendes Kochen der Schmelze mit W., erhält man unter Umwandlung des zuerst gebildeten Chlorids das *Pyrogallolbenzeïn*, $C_{28}H_{24}O_{11}$ (dunkelgrüne, cantharidenglänzende Krystalle, nahezu unl. in W., PAe., Bzl., $CS_2$; l. in A., Ä., h. Eisessig), dessen neutrale Lsg. blauviolett, u. dessen alk. Lsg. (schon bei dem geringsten Überschufs an Alkali) prachtvoll kornblumenblau gefärbt ist, und erinnert letztere Färbung an die Nuancen der Eupittonsäure und des Galleïns. Als Farbstoff scheint das Pyrogallolbenzeïn wenig Wert zu besitzen, indem Baumwolle nur schwach und mifsfarben gefärbt wird, und auch die mit Thonerde etc. erhaltenen Lacke schon durch Essigsäure zers. werden. Beim Behandeln mit Säureanhydriden oder Säurechloriden nimmt es vier Säureradikale auf, und wurden so folgende Verbindungen erhalten: 1. *Acetylverbindung*, $C_{28}H_{20}O_{11}(C_2H_3O)_4$ (F. 208°, hellrote Krystalle aus A., unl. in W.); 2. *Benzoylverbindung*, $C_{28}H_{20}O_{11}(C_7H_5O)_4$ (F. 251°, rote Prismen von grünem Flächenglanz, l. in A.); 3. *Valerylverbindung*, $C_{28}H_{18}O_{10}(C_5H_9O)_4$ (F. 227—228°, rote, grünlich schimmernde Nadeln). Mittels Zinkstaub und Eisessig wird das Pyrogallolbenzeïn zu *Hydropyrogallolbenzeïn*, $C_{13}H_{14}O_5 + 3H_2O$ (seideglänzende, rötliche Nadeln aus Essigsäure) reduziert, welches bei 110° unter Verlust von 3 Mol. W. in ein Anhydrid des normalen Hexaoxytriphenylenmethans:



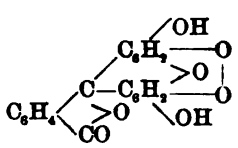
übergeht. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Pyrogallolbenzeïn unter teilweiser Zers. violett (Sulfosäure); durch Ätzkali entstand beim Schmelzen nur Benzoësäure. Da das Pyrogallolbenzeïn nur mit 4 Mol. der Säurechloride Verbb. eingeht, kommen

demselben nur vier Phenolhydroxyle zu, u. enthält dasselbe entsprechend dem Cedriret u. Galleïn eine Chinongruppe. Die Strukturformel (I) derselben ist sonach:

I.



II.



*(Galleïn).*

Das Pyrogallolbenzeïn dürfte demnach zum Galleïn (II) in derselben Beziehung stehen, wie das Resorcinbenzeïn zum Fluoresceïn. (A. **257**. 60—68. 1/3. Halle a/S. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

**Georg Schröter**, *Über o-Kresolbenzeïn* (s. DÖBNER A. **217**. 227). Beim Erhitzen von o-Kresol mi Benzotrichlorid, Behandeln des Prod. mit Wasserdampf, Lösen in Natronlauge, Ausfällen mit Salzsäure, erhält man *o-Kresolbenzeïn* (Dimethyldioxytriphenylcarbinol), $(CH_3[HO]C_6H_3)_2.C(OH)C_6H_5$ (F. 220—225°, dunkelrotes Pulver, ll. in Eisessig, A.), dessen Bildung die des Chlorides, $C_6H_5.CCl(C_6H_3[OH]CH_3)_2$, vorangeht. Mittels schwefliger Säure wird das o-Kresolbenzeïn zu *Dioxydimethyltriphenylmethan*, $C_6H_5.CH(C_6H_3.OH.CH_3)_2$ (F. 170—171°, hellgelbe Nadeln, wl. in W., ll. in A. Ä. etc.) reduziert, von welchem Vf. folgende Derivate beschreibt: 1. *Acetylverbindung*, $C_{21}H_{16}O_3(C_2H_3O)_2$ (F. 94°, gelbliche Nadeln, ll. in A., Ä.); 2. *Benzoylverbindung*, $C_{35}H_{26}O_3(C_7H_5O)_2$ (F. 91,5°, weiſse Blättchen aus verd. A.); 3. *Dibromid*, $C_{21}H_{18}O_2Br_2$ (F. 130°, gelbrote Nadeln); 4. *Dinitroverbindung*, $C_{21}H_{16}O_3(NO_2)_2$ (F. 127°, hellgelbe Blättchen aus Alkohol). Durch Schmelzen mit Kalihydrat wird das o-Kresolbenzeïn in Benzol und *o-Dimethyldioxybenzophenon*, $(CH_3)(HO)C_6H_3—CO—C_6H_3(OH)(CH_3)$ (F. 138°, farblose Nadeln, ll. in A. Ä.; wl. in Bzl.) gespalten. (A. **257**. 68—75. 1/3. Halle a/S. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

**Grande Ernesto**, *Über Phenetolphtaloylsäure*. Durch Anwendung der FRIEDEL-CRAFT'schen Reaktion vermittels $AlCl_3$ erhielt NOURRISON (**86**. 801) aus Phtalsäureanhydrid und Anisol die *Anisolphtaloylsäure*. Vf. hat auf analogem Wege die homologe Phenetolphtaloylsäure, $C_6H_4<^{COC_6H_4OC_2H_5}_{COOH}$, hergestellt, F. 135-136°, schm. unsd. W., swl. in sd. W., ll. in h. A., Ä., Bzn., $CS_2$, all. in sd. Toluol. Die neutrale wss. Lsg. des Ammoniumsalzes zeigt folgendes Verhalten: auf Zusatz von $HgCl_2$ weiſser kryst. Nd., von $CuSO_4$ blaſsbl. kryst. Nd., von $FeCl_3$ gelb. kryst. Nd., von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ weiſser kryst. Nd.; K-Salz ll. in W. u. A., Ca-Salz ll. in W. und A., Ba-Salz $+5H_2O$ l. in W. u. A., hat süſslichen Geschmack; Ag-Salz wl. in W., lichtbeständig. (ACF. [4.] **10**. 1889; Turin. Univ.-Lab. — Sep. v. Vf.) LE BLANC.

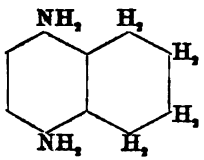
**Quenda Enrico**, *Über Monomethylresorcinphtaloylsäure*. Vf. läſst Dimethylresorcin auf Phtalsäureanhydrid bei Ggw. von $AlCl_3$ einwirken (s. vorst. Ref.), es bildet sich die Monomethylresorcinphtaloylsäure, $C_6H_4<^{COC_6H_3.OH.OCH_3}_{COOH}$, unter Entw. von $CH_3Cl$, F. 164—165°, swl. in k. W., wl. in h. W. und in k. Toluol, all. in h. Toluol und in Ä. Verhalten der neutr. wss. Lsg. des Ammoniumsalzes: $CuSO_4$, grün. kryst. Nd.; $HgCl_2$, kleine weiſse Kryst.; $AgNO_3$, weiſser, bald sich schwärzender Nd.; $Pb(NO_3)_2$ weiſser flockiger Nd.; Fe-Salze, flockige rötliche Ndd., die sich beim Erhitzen intensiver färben. — Das Ba-Salz bildet blaſsgelbe Warzen. (ACF. [4.] **10**. 1889; Turin. Univ.-Lab. — Sep. v. Vf.) LE BLANC.

**Hübener**, *Oxydation des Graphits*. SCHULZE hat bekanntlich durch Oxydation von Kohle mit Kaliumpermanganat *Mellithsäure* dargestellt. Auf dessen Veranlassung hat Vf. später Holzkohle mit Salpetersäure behandelt, und durch monatelange Einw. ebenfalls eine ziemliche Menge von Mellithsäure erhalten, die aber nur schwierig rein

herzustellen war. Als Vf. dann zum Zwecke der Darst. von sog. Graphitsäure Graphit mit rauchender Salpetersäure und Kaliumchlorat behandelte, fand er, daſs hierbei gröſsere Mengen von Mellithsäure entstehen, ja daſs bei fortgesetzter Behandlung der Graphitsäure mit dem genannten Oxydationsgemische schlieſslich die ganze Graphitsäure in Mellithsäure umgewandelt wird. Man bringt den Graphit, mit dem Chlorat gemischt, in eine gröſsere Porzellanschale, worauf man langsam rauchende Salpetersäure zufließen läſst. Nachdem die erste Einw. vorüber ist, erwärmt man unter zeitweiligem Umrühren schwach auf dem Wasserbade. Ist schlieſslich die M. trocken geworden, so wird sie mit W. ausgezogen, getrocknet und wieder mit dem Oxydationsgemische behandelt. Die von dem Graphit abgegossene Fl. wird zunächst zur Abscheidung des Eisens und zur Abstumpfung etwa noch vorhandener Säure mit $NH_3$ behandelt, worauf man das Filtrat nach dem Ansäuern mit Essigsäure mit Ca-Acetat sd. h. fällt. Dabei fällt oft schon nach der ersten Oxydation eine geringe Menge von mellithsaurem Calcium, die nach den folgenden Oxydationen immer gröſser wird. Das so erhaltene mellithsaure Ca ist ziemlich rein, und wird mit einer Sodalösung gekocht, wobei die Fl. sich mehr oder weniger braun färbt. Dann filtriert man den ausgeschiedenen $CaCO_3$ ab, versetzt das Filtrat mit Essigsäure, fällt mit essigsaurem Calcium, und wiederholt, wenn nötig, diese Operation. Um die Mellithsäure als solche zu erhalten, fällt man mit essigsaurem Blei und zers. mit $H_2S$. (Z. **14**. 440. 2/4.) SACHSSE.

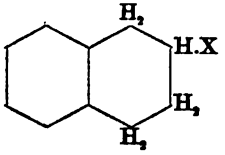
**Eugen Bamberger**, *Beiträge zur Theorie sechsgliedriger Ringsysteme.* Aus dem Verhalten aromatischer Nitrile, KW-stoffe., Basen u. Phenole gegen nascierenden Wasserstoff etc. ergeben sich folgende Sätze: 1. Im Naphtalin u. denjenigen seiner Derivate, in welchen jedes der acht Kohlenstoffatome mit nur einwertigen Radikalen verbunden ist, existieren zwei Kohlenstoffsysteme, von welchen das eine kein Benzolring ist, zu einem solchen aber dadurch wird, daſs das andere System vier Atome Wasserstoff aufnimmt. 2. Wenn von den zwei Kohlenstoffsystemen des Naphtalins und seiner Derivate das eine vier Atome Wasserstoff aufnimmt, so übernimmt es damit die Funktionen einer offenen (aliphatischen) Kette. 3. Die Wirkung der vierfachen (asymmetrischen) Hydrierung in der Naphtalingruppe besteht darin, daſs das Reaktionsprod. sich wie ein Benzolabkömmling mit aliphatischen Seitenketten verhält. Der hydrierte Teil wird zum Träger der aliphatischen, der nichthydrierte zum Träger der Benzolfunktionen. 4. Das Naphtalin besitzt eine symmetrische Anordnung seines Moleküls.

ad 1. Die Naphtalinabkömmlinge zeigen Eigentümlichkeiten, welche man bei den Benzolderivaten vermiſst, und umgekehrt. Diese Eigentümlichkeiten büſsen die Naphtalinkörper durch Hydrierung ein, wobei sie spez. Benzolreaktionen annehmen. So wird das Paradiamin des Naphtalins nicht oder doch nicht in gleicher Weise wie das Phenylendiamin in Indamine, Saffranine u. Thionine umgewandelt, erwirbt aber diese Fähigkeit, wenn man vier Wasserstoffatome in seinen stickstofffreien Kern einführt. Das aromatisch hydrierte (**89**. II. 328) Tetrahydro-p-naphtylendiaminchlorhydrat liefert z. B. mit salzsaurem Anilin und Kaliumdichromat sofort das *Tetrahydronaphtindamin*



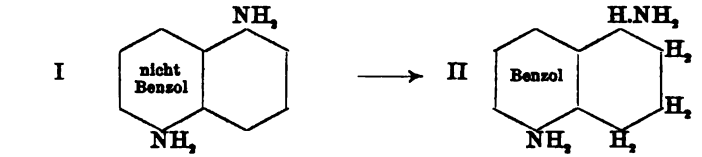
arom.-hydr. Diamin

(tief blaugrüne M. mit metallischem, rotem Oberflächenschimmer, l. in W. mit grüner Farbe, aus der Lsg. durch Kochsalz ausfällbar), welcher Farbstoff alle typischen Indaminreaktionen zeigt, und beim Kochen der mit Anilinchlorhydrat versetzten wss. Lsg. in *Saffranin* übergeht. Das nicht hydrierte 1,4-Naphtylendiamin liefert bei gleicher Behandlung kein Indamin. Das gleiche Verhalten wird auch bei der alicyclischen Hydrierung gefunden, d. h. bei derjenigen,

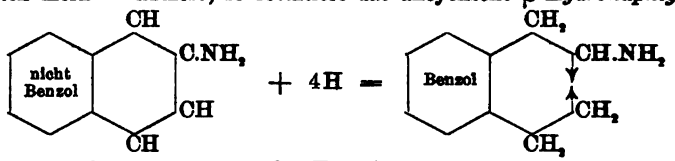


(alicycl. Hydr.)

bei welcher die vier Wasserstoffatome an den mit dem Substituenten versehenen Kohlenstoffkern treten, indem z. B. das 1,5-Naphtylendiamin I vor der Hydrierung mittels Äthylnitrit nach Art der übrigen Naphtalinbasen in einen Amidoazofarbstoff verwandelt wird, während nach der Hydrierung II keine Spur eines solchen entsteht.

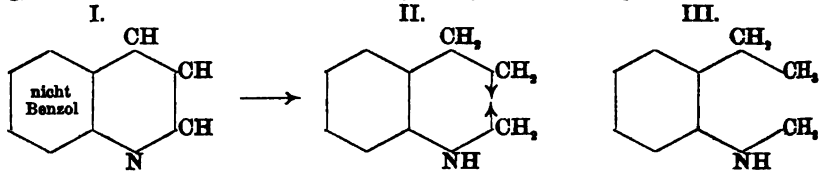



ad 2 u. 3. Werden zu $\beta$-Naphtylamin 4 Atome Wasserstoff alicyclisch — im substituierten Kern — addiert, so resultiert das alicyclische *$\beta$-Hydronaphtylamin*:



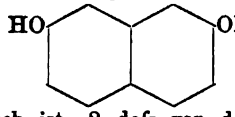

mit den Eigenschaften eines Amins der Fettreihe.

Dieses sowohl als auch Phenyläthylamin, $C_6H_5$—$CH_2$.$CH_2$.$NH_2$, riechen gleichartig, geben gut krystallisierende, salpetrigsaure Salze, welche ohne Zers. aus kochendem W. umkrystallisiert werden können, und erzeugen beide unter Ammoniakentwickelung ungesättigte KW-stoffe. Eine derartige Funktionsänderung des wasserstoffaufnehmenden Systems läfst sich auch bei jenen Körpern erkennen, in welchen der nichtsubstituierte Teil des Moleküls hydriert wird, wie z. B. beim Übergang des Chinolins I und seinen mehrkernigen Abkömmlingen, den Naphtochinolinen und Naphtochinaldinen in die tetrahydrierten Verbb. Im Tetrahydrochinolin II wird hierbei in Übereinstimmung mit dem dritten Satz (s. o.) der Pyridinkern — als Träger der additionellen Wasserstoffatome — zur Seitenkette, der benachbarte Kern zum Benzolring, so dafs mit demselben etwa das Äthylmethylanilin III verglichen werden könnte:




Diese Beziehungen werden vom Vf. durch eine Reihe von Thatsachen erläutert und begründet, und sei nur erwähnt, dafs z. B. schon Königs und Feer (B. 18. 2389) die Ähnlichkeit des Kairolins (N-Methylchinolintetrahydrürs) mit dem Dimethylanilin hervorgehoben haben.

ad 4. Für die symmetrische Struktur des Naphtalinmoleküls sprechen folgende Gründe: a. Die Zahl „Zwei" der Monosubstitutionsprodukte wurde niemals überschritten; b. das Verhalten des von Ebert u. Merz aus Naphtalindisulfosäure (sog. $\alpha$-Säure) dargestellten binuclearen (2,7-) Dioxynaphtalins:

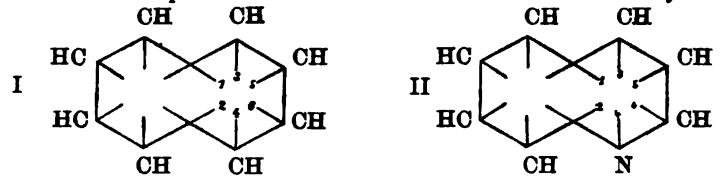


,

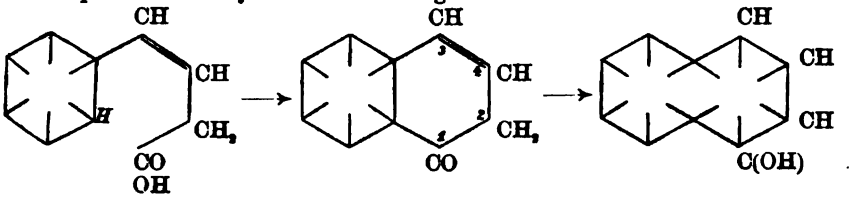
dessen beide Hydroxylgruppen aufserordentlich leicht ätherifiziert werden (Charakteristicum der Naphtole).

Die Naphtalinformel mufs daher folgendes erklären: 1. dafs das Molekül des Naphtalins symmetrisch ist, 2. dafs von den zwei Kohlenstoffsystemen desselben das eine — und als

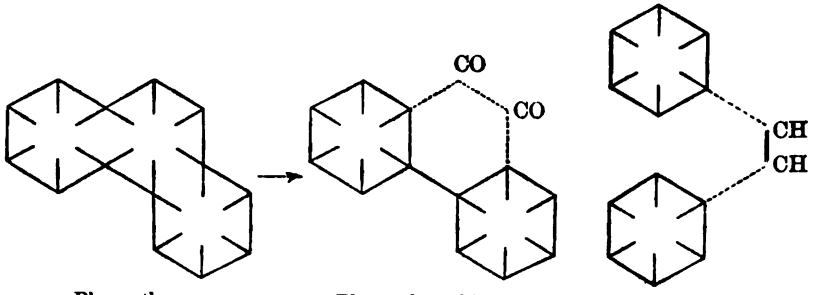
Folge von 1. auch das andere — kein Benzolsystem ist, 3. daſs den additiv aufnehmbaren Wasserstoffatomen mit der Zahl vier eine (erste) Grenze gesetzt ist, 4. daſs durch die (asymmetrische) Aufnahme derselben das dabei beteiligte Kohlenstoffsystem aliphatische, das unbeteiligte System Benzolfunktionen annimmt. — Diesen Bedingungen genügt das Schema (I), welches als Übertragung der zentrischen Benzolformel von Baeyer's auf das Naphtalin erscheint. Das Chinolin hat dann das Symbol (II):




Die zentrischen oder potentiellen Valenzen sind richtende Kräfte, wie magnetische Anziehungen, und steht das für Naphtalin (und Chinolin) vorgeschlagene Molekulargebilde gewissermaſsen zwischen einem Benzol- und einem aliphatischen System. Durch eine Gleichgewichtsstörung, z. B. durch Aufnahme von vier Wasserstoffatomen bei 3, 4, 5 und 6 wird die Kompensation der Bindungskräfte 1 und 2 unter gegenseitiger Absättigung (aktuelle Bindung) aufgehoben, wodurch durch Ringschluſs ein Benzolsystem entsteht, das dann unter den üblichen Bedingungen nicht hydrierbar ist. Dieser besondere (potentielle) Zustand der Valenzen bedingt die aromatische Eigentümlichkeit (Armstrong und v. Baeyer). Wie durch jede Gleichgewichtsstörung im dihexazentrischen Valenzsystem des Naphtalins unter Übergang der Valenzen 1, 2 aus dem Zustand potentieller Bindung in den aktueller der Schluſs eines Benzolringes erfolgt, so ist auch der entgegengesetzte Vorgang möglich, wie die Entstehung von $\alpha$-Naphtol aus Phenylisocrotonsäure zeigt:




Die am Naphtalin etc. entwickelten Betrachtungen sind auf alle mehrkernigen, sechsgliedrigen Kohlenstoff- und Stickstoffsysteme übertragbar, also auf Anthracen, Phenanthren, Chrysen, Pyren, Acenaphten, Akridin, Phenanthrolin, Chinazolin etc., z. B.:

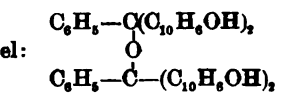



Phenanthren — Phenanthrenchinon — Stilben.

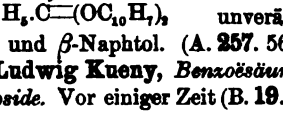
Schliefslich erklärt sich die leichte Oxydierbarkeit des Stilbens durch Kaliumpermanganat im Gegensatz zum Phenanthren aus seinem Bau, in welchem die aliphatische Kohlenstoffgruppe mit doppelter (aktueller) Bindung als exponierter Angriffspunkt vorhanden ist. — Obige Thatsachen führten zu zentrischen Formeln mehrkerniger

Molekulargebilde und damit zur zentrischen Formel des Benzols selbst, so daſs auf diesem Wege dasselbe erreicht wurde, was A. v. BAEYER aus den Unterss. über die hydrierten Terephtalsäuren abgeleitet hatte. (A. **257**. 1—55. 1/3. [12/12. 89.] München. Chem. Lab. d. Ak. d. Wiss.) WACHTER.

**Oscar Döbner**, *Die Verbindungen des Benzotrichlorids mit Phenolen.* (2. Abhandlung.) 1. *Benzotrichlorid und die Naphtole.* Wie schon früher (A. **217**. 223) beobachtet, verbindet sich das Benzotrichlorid nur mit denjenigen Phenolen zu Benzeïnen, bei welchen die in der Parastellung zum Hydroxyl befindlichen Wasserstoffatome noch nicht substituiert sind. So liefern Benzeïne: o- und m-Kresol, Brenzcatechin, Resorcin, Phloroglucin, Pyrogallol, $\alpha$-Naphtol; keine Benzeïne liefern dagegen: p-Kresol, Hydrochinon, $\beta$-Naphtol. — Wird 1 Mol. Benzotrichlorid mit 2 Mol. $\alpha$-Naphtol auf dem Wasserbad erhitzt, so entsteht unter Chlorwasserstoffentw. eine dunkelgrüne Schmelze (wahrscheinlich das Chlorid: $C_6H_5.CCl(C_{10}H_6OH)_2$), welche beim Kochen mit verd. Natronlauge das *$\alpha$-Naphtolbenzeïn* von der wahrscheinlichen Formel:



(rotbraunes Pulver, unl. in W., l. in A., Ä., Bzl. mit gelbroter Farbe) liefert. Das $\alpha$-Naphtolbenzeïn krystallisiert nicht, giebt mit Alkalien sowohl als auch mit Mineralsäuren salzartige Verbb. (dunkelgrüne Ndd. aus den a. Lagg.), zers. sich beim Schmelzen mit Alkalien in Benzoësäure und $\alpha$-Naphtol und wird durch Zink und Eisessig wahrscheinlich zu Dioxydinaphtylphenylmethan, $C_6H_5CH(C_{10}H_6OH)_2$, reduziert. — Das auf gleiche Weise aus Benzotrichlorid und $\beta$-Naphtol erhaltene Reaktionsprod. $C_{54}H_{38}O_6$ (F. über 350°, schneeweiſse Nadeln aus Nitrobenzol, unl. in W., A., Ä. etc.), bildet sich sehr wahrscheinlich aus primär entstandenem Chlorid, $C_6H_5.CCl(OC_{10}H_7)_2$, und muſs nach seinen Eigenschaften als das *Anhydrid* eines *o-Benzoësäure-$\beta$-naphtyläthers:*



betrachtet werden. Dasselbe wird selbst durch Schmelzen mit Kalihydrat nicht angegriffen, sondern verdampft dabei unverändert. Konz. Schwefelsäure zerlegt es in Benzoësäure und $\beta$-Naphtol. (A. **257**. 56—60. 1/3. Halle a/S. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

**Ludwig Kueny**, *Benzoësäureester der Kohlehydrate, des Glykosamins und einiger Glykoside.* Vor einiger Zeit (B. **19**. 3220) hat BAUMANN eine sehr bequeme Methode zur Bildung von Benzoësäureestern beschrieben, bei welcher die Darst. von Benzoaten mehrwertiger Alkohole bei gewöhnlicher Temperatur und in verd. wss. Lagg. erfolgt. Vf. hat es auf Veranlassung BAUMANN's unternommen, auf diese Weise Ester von Kohlehydraten, von Glykosamin und dem ihm entsprechenden Zucker, sowie von einigen Glykosiden darzustellen. Alle Kohlehydrate geben bei der Behandlung mit Benzoylchlorid nach dem BAUMANN'schen Verfahren Benzoësäureester. Bei der Darst. solcher Benzoylverbindungen entstehen indes keine einheitlichen Substanzen, sondern Gemenge von höher und niedriger benzoylierten Körpern. Diese Gemenge lassen sich meistens nicht trennen, weshalb auch ein scharfer F. nur in wenigen Fällen beobachtet wurde. Verd. Lagg. geben bei der Benzoylierung ein Estergemenge von höherem C-Gehalte als konz. Lagg. Dextrose u. Galaktose werden, wie SKRAUP zuerst gefunden hat, vollständig benzoyliert. Bei den anderen Kohlehydraten bleiben eine oder mehrere Hydroxylgruppen dem Benzoylrest unzugänglich. Alle Benzoësäureester der Kohlehydrate werden durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure partiell zers. Bei der Verseifung durch Alkalien zeigen die Benzoate der Glykosen die gröſste Beständigkeit, etwas weniger beständig erweisen sich die benzoylierten Saccharosen, sehr leicht verseifbar sind die Benzoyldextrine.

Bei der Benzoylierung von Glykosamin entsteht ein 4-Benzoat und ein Gemenge niedriger benzoylierter Ester. Ein 5-Benzoylglykosamin darzustellen, ist nicht gelungen. Durch Einw. von rauchender Salpetersäure auf 4-Benzoylglykosamin entsteht ein gut krystallisiertes 2-Benzoat. Der Benzoylzucker aus Glykosamin stellt

ein Estergemenge dar, welches dem 3-Benzoat eines Kohlehydrates der Traubenzuckergruppe am nächsten kommt. Dieser Benzoylzucker ist leicht verseifbar und jedenfalls verschieden von den Benzoylverbindungen des Traubenzuckers. 4-Benzoylglykosamin reagiert nicht mit Blausäure und Phenylhydrazin. Die Benzoylverbindungen des Glykosamins werden von salpetriger Säure nicht angegriffen, woraus sich ergiebt, daſs eine Benzoylgruppe in den $NH_2$-Rest eingetreten ist. Werden die Benzoylverbindungen des Glykosamins mit Na-Amalgam behandelt, so findet keine H-Entwickelung statt. Da diese Eigenschaft dem Benzamid und der Hippursäure zukommt, so läſst sich annehmen, daſs Benzoylglykosamin die Gruppe $NH(C_6H_5CO)$ enthält.

Die Glykoside lassen sich ebenso leicht wie die Kohlehydrate nach der BAUMANN'schen Methode benzoylieren. Von den vier Glykosiden, welche der Benzoylierung unterworfen wurden, erhält man eine vollständige Benzoylierung und eine ganz reine Substanz nur aus dem Arbutin. Bei Amygdalin, Coniferin und Salicin treten zwar immer eine gröſsere Anzahl von Benzoylgruppen ein, doch wird keine vollständige Benzoylierung erreicht, oder das vollständig benzoylierte Prod. kann durch Krystallisation von beigemengten Estern nicht getrennt werden. Die Benzoylglykoside sind bei der Verseifung noch beständiger als die Benzoate der einfachen Zucker, und werden selbst beim Kochen mit Alkalien nur äuſserst schwierig angegriffen. (Z. **14**. 330—71. 29/3. Freiburg i/B. [Dezember].) SACHSSE.

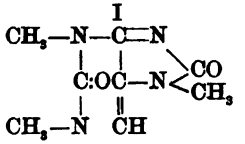
**Alfred Schneider**, *Über das Damascenin, einen Bestandteil von Nigella Damascena L.* Früher ist mehrmals ein „alkaloidartiger" oder ein „fluorescierender" Stoff als Bestandteil der Samen von Nigella sativa und Damascena erwähnt worden, ohne daſs derselbe jemals rein dargestellt worden ist. Vf. stellte fest, daſs Nigella sativa und arvensis diesen Stoff überhaupt nicht enthalten, während es ihm glückte, aus Nigella Damascena ein wohlcharakterisiertes Alkaloid, das Damascenin, auf folgende Weise darzustellen: 50 kg Samen von Nigella Damascena wurden auf einem Kracker zerquetscht, mit Bzn. kalt angerührt, nach 24stündigem Stehen auf der hydraulischen Presse abgepreſst, die Preſskuchen auf dem Kollergang wieder gemahlen, mit Bzn. nochmals angesetzt, abgepreſst und dieses noch einmal wiederholt. Die Benzinflüssigkeit wurde geklärt und mit 20 kg HCl (1 Tl. HCl der Ph. G. u. 3 Tle. W.) fraktionsweise ausgeschüttelt. Die salzsauren Extrakte wurden mit Sodalösung alkalisiert u. mit Chlf. ausgeschüttelt; die Chloroformextrakte wurden wie die Benzinextrakte behandelt, u. die gefällte Pflanzenbase in absol. A. gel. Die alkoh. Lg. ergab in vacuo verdunstet das Rohdamascenin als dickflüssige, braungelbe, ölige, scharf riechende, fluoresceïrende Fl., die in der Kältemischung zu 5 cm langen vierseitigen Säulen erstarrte. Durch Abpressen zwischen Filtrierpapier in der Kälte wurde das Alkaloid rein erhalten. — Aus Doppelsalzen abgeschiedenes Alkaloid war weniger rein. — Das Damascenin kann auch aus den nicht zerquetschten Samen durch HCl-haltiges W. extrahiert werden oder aus dem ätherischen Öle von Nigella Damascena. Letztere Methoden sind weniger vorteilhaft. Der Gehalt an Damascenin in den Samen von Nigella Damascena beträgt 0,1 %.

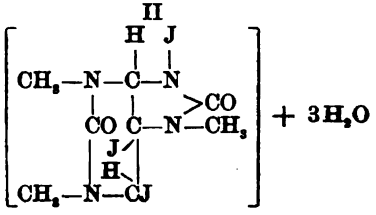
Das Damascenin stellt schwach gelbliche, bläulich fluoresceïrende, stark narkotisch riechende Krystalle von alk. Rk. dar; F. 27° (unkorr.), D. des geschmolzenen Damascenins 1,01, K. 168°. Flüchtig bei gewöhnlicher Temperatur; unl. in kaltem W., wl. in sd. W., ll. in A., Chlf., Methylalkohol, Methyljodid, $CS_2$, Bzn., PAe., Bzl., fetten Ölen, Paraffin, Paraffinöl mit blauer Fluorescenz besonders in Bzn. (noch im Verhältnis 1 : 200000). Die A. W. HOFMANN'sche N-Rk. gelingt mit Na nicht, mit K nur bei Ggw. von Zucker. L. in verd. Säuren ohne Fluorescenz. $NH_3$, NaOH sofort weiſser Nd. (feine Tröpfchen). $PtCl_4$, $AuCl_3$, $PdCl_2$ gelbe krystallinische Ndd. $HgCl_2$, $J_2JK$, $HgJ_2.2KJ$, $CdJ_2.2KJ$, Phosphormolybdänsäure, Kaliumwismutjodid, NESSLER's Reagens, Pikrinsäure, $K_2Cr_2O_7$ geben sofort Ndd., KJ giebt zunächst keinen Nd., beim Verdunsten jedoch neben KJ-Krystallen solche von abweichender

Form. Die Ndd. entstehen auch in Chlf.- u. Bzn.-Lsg. des Alkaloids, u. können zur Darst. des Reinalkaloids benutzt werden; überhaupt zur Darst. von Reinalkaloiden scheint dieses Verfahren nach dem Vf. geeignet. Lsgg. des Damascenins in überschüssiger $HNO_3$ nehmen bei längerem Stehen prachtvoll violettrote Färbung an unter Bildung eines gleichfarbigen Beschlages *(Damasceninrot)*. Alle Salze des Damascenins, ausgenommen das Pikrat, sind ll. in W. Salzsaures Salz, F. 121°. Salpetersaures Salz, F. 98°, wird bei 180° rein blau gefärbt *(Damasceninblau)*. Der Farbstoff ist lichtecht; charakteristischste Rk. auf Damascenin. Schwefelsaures Salz, F. 168—170°. Die Empfindlichkeit des Damascenins gegen Alkaloidreagenzien ist ziemlich groß. Zus. $C_{10}H_{15}NO_3$. (Die Analysen stimmen nicht scharf mit der Theorie. Der Ref.) Vf. wies nach, daß das Damascenin nur in der Samenschale seinen Sitz hat. (PCH. **31**. 173—75 u. 191—94. Dresden.) HEFELMANN.

**Mortimer Granville**, *Caffeïntrijodid*. Vf. bezeichnet dasselbe als eine zur J-Zufuhr in den menschlichen Körper sehr geeignete Verb. TILDEN erhielt es durch Versetzen verd. alkoh. Caffeïnlsg. mit HJ als prismatische, grüne, prachtvoll fluorescierende Krystalle von der Zus. $3(C_8H_{10}N_4O_2J_2)3H_2O$. Zersetzt sich sehr leicht, l. in A. mit brauner Farbe und polarisiert das Licht wie schwefelsaures Jodchinin, mit dem es auch in anderer Hinsicht Ähnlichkeit besitzt. (Chem. and Druggist; PZtg. **35**. 129.) HEFELMANN.

**L. Scholvien**, *Über Caffeïntrijodid*. Vf. beanstandet die Bezeichnung „Caffeïntrijodid" (vergl. vorstehendes Referat) für die von TILDEN dargestellte J-Verb. des Caffeïns. Da dem Caffeïn, Trimethylxanthin die Konstitution I:





zukommt, so wären von Jodcaffeïnen nach der Formel nur möglich $C_8H_9J.N_4O_2$, ferner $C_8H_9J.N_4O_2.J_2$ und $C_8H_9JN_4O_2J_4$ oder $C_8H_{10}N_4O_2J_2$ und $C_8H_{10}N_4O_2J_4$, aber nicht $C_8H_{10}N_4O_2J_8$. TILDEN gab der Verb. früher die Zus. $C_8H_{11}N_4O_2J_3 + 1^1/_2H_2O$, welche Vf. auf ein *Jodcaffeïndijodid* von der Formel II oder auf das isomere *Dijodcaffeïnjodid* deutet. (PZtg. **35**. 197—98.) HEFELMANN.

## Physiologische Chemie.

**E. Schulze, E. Steiger** und **W. Maxwell**, *Zur Chemie der Pflanzenzellmembranen*. Der Inhalt der vorstehenden Mitteilung fällt zum Teil mit früheren Mitteilungen der Vff. (vgl. **90**. I. 160) über die N-freien Reservestoffe der Lupinensamen zusammen, auf die wir deshalb verweisen. Dasselbe, bei der Verzuckerung Galaktose liefernde Kohlehydrat, welches in den Lupinen vorkommt, tritt auch in den Sojabohnen, Ackerbohnen und Erbsen auf, soweit sich eben nach den Resultaten der Verzuckerung und der Entstehung von Schleimsäure bei der Oxydation des Zuckers oder des unl. Rückstandes urteilen läßt, den man erhält, wenn man die feingepulverten Samen mit Ä., verd. Kalilauge und W. erschöpft. Ebenso wie die Lupinen bei der Verzuckerung neben der Galaktose noch eine zweite, den Pentaglykosen (Arabinose) angehörende Zuckerart liefern (**90**. I. 160), war dies auch bei den Soja-, Ackerbohnen und Erbsen der Fall. Etwas anders lag die Sache bei Wicken. Der aus denselben entstehende Zucker blieb zum größten Teil sirupartig und lieferte nur

sehr wenig Schleimsäure, so daſs man hieraus, sowie aus der schwierigen Krystallisationsfähigkeit des Zuckers schon der Hauptsache nach auf eine andere Zuckerart als Galaktose schlieſsen muſste. Auch von der erwähnten Pentaglykose schien nur wenig vorhanden zu sein. Es ergiebt sich somit als wahrscheinlich, daſs in den Wicken nur wenig Paragalaktan, daneben aber ein anderes unl. Kohlehydrat von ähnlichen Eigenschaften vorhanden sein muſs.

Auſser den Leguminosensamen wurden noch Kaffeebohnen, Dattelkerne, Palm- und Kokosnuſskuchen für die Untersuchung verwendet. Die Zuckerlsg., welche durch Verarbeitung der Kaffeebohnen gewonnen wurde, enthielt zweifelsohne Galaktose, neben derselben aber noch eine Zuckerart, welche ein in W. wl. Hydrazon lieferte und höchst wahrscheinlich mit Mannose identisch war. Für die Annahme, daſs auſserdem Arabinose oder eine andere Pentaglykose vorhanden war, liegen genügende Gründe nicht vor. Die Zuckerlsg., welche bei Verarbeitung von Palmkuchen (gewonnen aus den Samen von Elais guinensis) erhalten wurde, war nicht zum Krystallisieren zu bringen. Indes macht die Entstehung von Schleimsäure bei der Oxydation die Existenz von Galaktose wahrscheinlich, neben derselben war wiederum Mannose vorhanden. Ganz ähnlich waren die Resultate mit Kokosnuſskuchen und Dattelkernen. (Z. **14**. 227—73. Zürich, agrikulturchem. Lab. des Polytechn. [13/8.] 15/12. 89.) SACHSSE.

**J. E. Siebert**, *Chemie des Blattkeims*. Dem Vf. wurde eine Quantität des von einer Malzreinigungsmaschine aufgeworfenen Putztaubes zur Unters. übergeben. Derselbe bestand hauptsächlich aus Fragmenten von Malzkörnern, kleinen Unkrautsamen, Pilzkeimen, Malzhülsen und Blattkeimen. Von den letzteren isolierte Vf. eine ziemliche Menge und untersuchte dieselbe. Der Blattkeim enthält hiernach Rohrzucker und ähnliche Substanzen im Betrage von über 30% des getrockneten Materials. Der Blattkeim giebt über 60% Extrakt und über 7% L., nicht koagulierbare Eiweiſsstoffe; er enthält einen Überschuſs diastatischer Kraft. Verhältnismäſsig groſse Mengen von Rohrzucker entstehen ohne die Mitwirkung von Sonnenlicht und Chlorophyll. (Orig. Mitt. d. zym. Inst. Chicago; WBr. **7**. 244—45. 21/3.) SACHSSE.

**H. J. Hamburger**, *Permeabilität der roten Blutkörperchen im Zusammenhange mit den isotonischen Koeffizienten*. Vf. hat früher gezeigt, daſs, wenn man defibriniertes Blut mit Salzlsgg. verschiedener Konzentration mischt u. die Blutkörperchen sich senken läſst, von jedem Salze eine Konz. gefunden werden kann, bei welcher kein Farbstoff aus den Körperchen austritt, während eine Salzlsg., welche eben eine geringere Konz. besitzt, ein Austreten des Farbstoffes verursacht. Salzlsg., in welcher die Blutkörperchen Farbstoff zu verlieren anfangen, stehen im wasseranziehenden Vermögen dem entsprechenden Serum weit nach. Man muſs dies mit 50%, gewöhnlich mit mehr W. verdünnen, bevor es im stande ist, nach Vermischung mit defibriniertem Blute Farbstoff aus den Blutkörperchen austreten zu lassen. Die Salzlsgg., welche dasselbe wasseranziehende Vermögen haben, wie das Serum, nennt Vf. isotonisch, die mit höherem Vermögen hyperisotonisch und die mit geringerem Vermögen hypisotonisch.

Die Fortsetzung dieser Verss. hat nun gelehrt, daſs die Blutkörperchen des defibrinierten Blutes für Salze bedeutend permeabel sind, und daſs nach Versetzung defibrinierten Blutes mit isotonischen, hyperisotonischen und hypisotonischen Salz- und Zuckerlsgg. und mit Serum, das vor der Mischung mit W. verd. ist, eine Auswechselung von Bestandteilen stattfindet zwischen Blutkörperchen und Umgebung, und zwar in einem derartigen Verhältnisse, daſs die wasseranziehende Kraft keines von beiden hierdurch eine Änderung erfährt, mit anderen Worten, in isotonischen Verhältnissen. (ZB. **26**. 414—33. 28/3.) SACHSSE.

**Friedrich Krüger**, *Zur Kenntnis des arteriellen und venösen Blutes verschiedener Gefäſsbezirke*. Die Unterss. beziehen sich auf den Gehalt des Körpervenen-

und Arterienblutes sowie des zu- und abströmenden Blutes der Leber, Milz und Niere an Hämoglobin und Trockenrückstand. Der Gehalt an Trockenrückstand und Hämoglobin im Blute der Art. carotis und dann der Vena jugularis ist der gleiche. Jede, auch die vorübergehendste Stauung in einem Gefäfsbezirke ruft eine Steigerung des Hämoglobingehaltes und des Trockenrückstandes im Blute dieses Bezirks hervor. Der Hämoglobingehalt wie der Gehalt an festen Bestandteilen im Blute der zu- und abführenden Gefäfse der Leber ist meist nachweisbar verschieden, jedoch läfst sich kein konstantes Verhältnis zu Gunsten des einen oder anderen Gefäfses feststellen. Das Blut der Ven. mesenterica maj. ist ärmer an Blutfarbstoff und Trockenrückstand als das der Ven. portae, resp. der Ven. lienalis. Das Blut der Ven. lienalis ist meist hämoglobinreicher und besitzt mehr feste Bestandteile als das arterielle Blut, doch trifft man auch das entgegengesetzte Verhalten an. Hinsichtlich des Faserstoffgehaltes verhält sich das arterielle und venöse Milzblut gleich. Entsprechend dem Trockenrückstande ist das D. des defibrinierten Blutes bald für die Milzvene, bald für die Arterie höher. Das D. des Serums ist hingegen, wie auch der Gehalt an festen Substanzen, stets höher für die Arterie als für die Vene. In der Milz wird Hämoglobin sowohl aufgebaut als zerstört. Das Blut der Nierenvene ist ärmer an Hämoglobin und Trockenrückstand als das Arterienblut. Der Fibringehalt des venösen Blutes der Niere bleibt hinter dem des arteriellen zurück. Wie der Trockenrückstand, so ist auch das D. des defibrinierten Blutes stets für die Nierenvene geringer als für die Arterie. Dasselbe gilt auch für den Rückstand und das D. des Serums. In der Niere wird der Blutfarbstoff zerstört. (ZB. **26**. 452—90. 28/3.) SACHSSE.

**A. Jaquet**, *Zur Kenntnis des Blutfarbstoffes.* In einer Reihe von Analysen des Hundehämoglobins (**88**. 626) hat Vf. für den Eisen- und Schwefelgehalt des Moleküls Zahlen erhalten, die beträchtlich von denjenigen anderer Autoren sich unterschieden. Es schien daher wünschenswert, die Bestimmungen an einem möglichst reinen Präparat zu wiederholen. Aus den Analysen geht unzweifelhaft hervor, dafs auf 1 Atom Eisen 3 Atome Schwefel im Hundehämoglobinmolekül kommen. Vf. hält diese Zahl für richtiger als seine früheren und stellt als Formel für dieses Hämoglobin: $C_{756}H_{1203}N_{195}S_3FeO_{218}$ auf, mit einem Molekulargewichte von 16669. Das Präparat enthielt aufserdem Spuren von Phosphorsäure, die quantitativ nicht bestimmbar waren. In dem Hühnerbluthämoglobin war das Verhältnis des Eisens zum Schwefel 1 : 4,485. Das Präparat enthielt aufserdem noch merkliche Mengen P. Schon diese grofse Menge macht die Annahme einer Verunreinigung unwahrscheinlich. Diese Unwahrscheinlichkeit wird noch erhöht durch das Verhältnis des P zum Fe 1 : 1,01. Das Verhältnis vom S zum Fe scheint kein einfaches zu sein, denkt man sich aber das Mol. verdoppelt, so erhält man 2 Fe : 9 S, was nicht undenkbar wäre. Weder das Hühner-, noch das Pferde- und Hundehämoglobin enthalten mit alkal. Bleilsg. abspaltbaren S. Setzt man zur alkal. Hämoglobinlsg. einen Tropfen Chlormagnesiumlsg. und kocht, so fällt das Hämoglobin mit der Magnesia heraus, und man erhält ein nahezu farbloses Filtrat. Kocht man dieses Filtrat mit alkal. Bleilsg., so tritt keine Schwärzung ein. (Z. **14**. 289—96. Basel. Laborat. BUNGE. 15/2. [20/10. 89.].) SACHSSE.

**C. A. MacMunn**, *Myohämatin.* Vf. polemisiert gegen HOPPE-SEYLER, welcher des Vf. Kritik (**89**. II. 293) gegen LEVY (**89**. I. 528) seinerseits (**89**. II. 469) kritisiert hat. Vf. stellt noch einmal die Behauptung auf, dafs Myohämatin sowie Histohämatine im allgemeinen bei Tieren vorkommen, bei denen sich keine Spur von Hämoglobin oder Hämochromogen erkennen läfst. (Z. **14**. 328—29. 29/3.) SACHSSE.

**F. Hoppe-Seyler**, *Bemerkung zu dem Obigen.* Vf. sagt, dafs MacMunn gegen seine Angaben polemisiert, ohne durch Verss. oder Beobachtungen irgendwelche neue Thatsachen zu bringen. Er verzichtet daher auf weitere Diskussion. (Z. **14**. 329. 29/3.) SACHSSE.

**W. Prausnitz**, *Der zeitliche Verlauf der Ablagerung und des Schwindens des*

*Glykogens.* Vf. stellte zunächst fest, daſs die Versuchstiere, es wurden Hunde benutzt, nach 3—4tägigem Hungern ihr Glykogen fast vollständig verloren. In den durch Hungern glykogenfrei gemachten Lebern der Tiere wurde nach Füttern mit Rohrzucker bald Glykogen wieder abgelagert, während erst in den späteren Stunden ein reichlicherer Gehalt in den Muskeln und Knochen nachzuweisen war. Es liegt daher sehr nahe, anzunehmen, daſs in erster Linie, vielleicht ausschlieſslich die Leber das glykogenbildende Organ ist und den in ihr gebildeten Stoff weiter im Organismus verteilt. Indes sprechen gegen diese Annahme anderweite Beobachtungen, aus denen mit Sicherheit hervorgeht, daſs der Muskel Glykogen zu bilden im stande ist. Ob jedoch das unter gewöhnlichen Verhältnissen im Muskel vorgefundene Glykogen ausschlieſslich vom Muskel gebildet oder zum Teil durch das Blut von der Leber herbeigeschafft wird, ist damit noch nicht bewiesen. Vf. hat deshalb noch einen Versuch mit einer gröſseren Menge Schweineblut ausgeführt, um zu sehen, ob nicht doch im kreisenden Blute von in der Verdauung geschlachteten Tieren Glykogen zu finden ist. Der Erfolg war indes ein negativer, woraus zu schlieſsen war, daſs von der Leber aus das Glykogen als solches durch das Blut zumeist nicht weiter transportiert wird. Obwohl dies nicht prinzipiell auszuschlieſsen ist, dürfte doch der gewöhnliche Modus der sein, daſs unter bestimmten Verhältnissen das Glykogen in der Leber in Traubenzucker verwandelt, dieser Zucker durch das Blut im Körper verteilt und dort zerstört oder, wenn gerade kein Bedarf vorhanden, in den schwerer angreifbaren Reservestoff, das Glykogen, übergeführt wird. Sofort nach dem Tode geht das Glykogen in den Muskeln eine rasche Umwandlung ein (vgl. **89**. II. 696). (ZB. **28**. 377—413. 28/3.) Sachsse.

**W. Kühne** und **R. H. Chittenden**, *Über Neurokeratin.* Mit diesem Namen wurde die in markhaltigen Nerven und in den nervösen Zentralorganen vorkommende Substanz bezeichnet, welche in A. und Ä., in Magen- und Pankreassaft und in verd. Ätzkali unl. ist. Vff. haben diese Substanz aus menschlichen Gehirnen dargestellt, wobei sich mit fünf Präparaten folgende Zus., auf aschefreie Substanz berechnet, ergab:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| C | 56,11 | 56,29 | 56,82 | 58,45 | 57,29 |
| H | 7,33 | 7,26 | 7,54 | 8,02 | 7,54 |
| N | 14,32 | 14,06 | 13,04 | 11,46 | 12,90 |
| S | 1,88 | 1,63 | 1,75 | 1,87 | 2,24 |
| Asche | 1,21 | 0,89 | 1,55 | 0,74 | 2,38. |

Phosphor war nicht vorhanden, Kohlenstoff fällt durch hohe, Stickstoff durch niedere Zahlen auf, wenn man mit den Albuminen vergleicht. Die Analyse eines Keratins aus Kaninchenhaar, welche zum Vergleiche angestellt wurde, ergab viel niedrigere Werte für C und höhere für N und namentlich S, weshalb das Neurokeratin mit dem Keratin kaum chemisch zusammengestellt werden dürfte. Das zur Gewinnung und Reinigung des Neurokeratins dienende Verfahren kann auch zur quantitativen Bestimmung desselben benutzt werden. (ZB. **26**. 291—323. 28/3.) Sa.

**Joseph Brandl** und **Ludwig Pfeiffer**, *Die Farbstoffe melanotischer Sarkome und die melanogene Substanz im Harn.* Die dunklen Farbstoffe, welche sich teils als normale Bestandteile in der Haut, der Chlorioidea des Menschen und der Tiere bilden, hauptsächlich aber unter pathologischen Verhältnissen auftreten, sind ihrem Wesen nach noch ziemlich unbekannt. Vff. haben daher die Leber eines an Melanosarkom der Leber gestorbenen Patienten zur Darst. und Unters. des dunklen Farbstoffes benutzt und geben eine Reihe von Analysen der erhaltenen Präparate. Mit Sicherheit läſst sich aus den vorliegenden Analysen nur entnehmen, daſs das Melanin rund 10% N, 2—3% S und 0,5% Fe enthält, während andere Mineralbestandteile überhaupt nicht vorhanden waren. Es scheint, wie der Vergleich mit

anderen älteren Analysen ähnlicher dunkler Pigmente lehrt, daſs man zwei groſse Unterschiede zwischen denselben, soweit sie auf pathologischer Basis gebildet sind, zu machen hat, solche mit und solche ohne Eisengehalt, und zweitens solche mit geringem und sehr hohem Schwefelgehalte. Im Anschlusse hieran teilen Vff. noch einige Beobachtungen mit, die sie an dem Harn des Patienten, dessen melanotisches Pigment analysiert wurde, gemacht haben. Die Menge des Harns, welcher die Melanogenreaktion scharf zeigte, war freilich eine so geringe, daſs eine Analyse oder genaueres Studium auſserhalb des Bereiches der Möglichkeit lag. (ZB. 26. 348 bis 373. 28/3.) SACHSE.

**M. Jaffé**, *Vorkommen von Urethan im alkoholischen Extrakt des normalen Harns.* In den alkoholischen Auszügen gröſserer Mengen von frischem, abgedampftem Harn konnte Vf. *Urethan* nachweisen. Das Vorkommen desselben war ein durchaus konstantes, und zwar sowohl in dem Harn von Menschen, als von Hunden und Kaninchen, am reichlichsten in dem Hundeharn. Aus der achttägigen Harnmenge eines mit Fleisch gefütterten Hundes (ca. 7—8 l entsprechend) wurde nahe an 5 g reines Urethan gewonnen. Das Urethan findet sich indessen, wie schon a priori anzunehmen war, nicht im frischen, normalen oder pathologischen Harn, sondern wird erst bei der Verarbeitung desselben durch Einw. des A. auf andere Harnbestandteile gebildet. Am ehesten hätte man in dieser Beziehung an den Harnstoff zu denken, der beim Erhitzen mit A., auf 120—130°, am besten als salpetersaurer Harnstoff, reichlich Urethan entstehen läſst, u. in der That zeigte der Vers., daſs die Einw. von A. auf Harnstoff schon bei Wasserbadtemperatur bemerkenswerte Quantitäten von Urethan liefert, eine Thatsache, die übrigens schon von A. W. HOFMANN (B. 4. 268) erwähnt worden ist. Auſser dem Urethan entsteht bei dem Kochen des Harnstoffes mit A. noch eine geringe Menge einer anderen krystallinischen Verb., welche wahrscheinlich aus dem Äthylester der Allophansäure besteht. Vergleicht man indessen die relativ bedeutenden Urethanmengen, welche im Hundeharn in kurzer Zeit sich bilden, mit der geringen Ausbeute, welche reiner Harnstoff trotz stundenlanger Behandlung mit sd. A. liefert, so gewinnt man den Eindruck, daſs bei der Entstehung des Carbaminsäureäthers im Harnextrakt noch andere Faktoren beteiligt sind. (Z. 14. 395—404. 29/3. Königsberg i. Pr. Lab. f. med. Chemie. [12/3.].) SACHSE.

**P. Mohr**, *Zur Kenntnis des Knochenmarks.* Nach Verss., die C. EYLERTS (1860) ausgeführt hat, enthält das Rindsmarkfett neben Palmitinsäure und Ölsäure eine neue Säure, die *Medullinsäure* von dem F. 72,5°. Bei Nachuntersuchung fand Vf. daſs das Knochenmarkfett keine Medullinsäure und somit keine Säure eigener Art enthält, sondern daſs es wie die meisten tierischen Fette aus den Glyceriden der Ölsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure besteht. (Z. 14. 390—94. 29/3. Innsbruck. Lab. f. angew. med. Chem. v. LOEBISCH. [13/2.].) SACHSE.

**C. Ochsenius**, *Mariner Kalk und Tiefseethon.* Bekannt ist, daſs die Erosion unserer heutigen Landkalke nicht hinreicht, das Material für die heutigen Meereskalke zu liefern. Es entsteht daher die Frage, woher die lebenden Organismen des Oceans ihr Calciumcarbonat nehmen, mit dem sie nicht allein groſse Bänke in der Nähe der Küsten, sondern auch enorme Ablagerungen bis zu 4000 m Tiefe meist in Form des kreideähnlichen Globigerinenschlammes entstehen lassen. Vf. nimmt folgenden Weg zu diesem Zweck an. Die Seeorganismen zers. das NaCl des Seewassers mit Hilfe der $CO_2$, wobei Soda und freie HCl entsteht. So macht die Molluskengattung Dolium freie Säuren, welche das Tier aus seiner Mundhöhle zur Verteidigung ausspritzt. Die Soda verwandelt dann im Magen des Lebewesens oder sonstwo den Gips des Seewassers in Calciumcarbonat und Glaubersalz. Ersteres verbleibt dem Tiere, letzteres wird mit der freien HCl an die Umgebung abgegeben und durch Chlormagnesium in Chlornatrium und Mg-Sulfat umgesetzt. Die HCl zerlegt wahrscheinlich Alkalisilikate und liefert so freie $SiO_2$ für die Diatomeen.

Glasschwämme etc. Die kieselsauren Alkalien stammen aus den Feldspatgesteinen der oceanischen Uferränder, u. deren Rest stellt das Material des grauen u. roten Tiefseethones vor, der die abyssischen Tiefen von 4000 m an abwärts auskleidet, da wo der Kalk der abgestorbenen Organismen von dem höheren $CO_2$-Gehalte unter stärkerem Drucke wieder gelöst wird, so daſs kein Kalksediment erscheinen kann. (ChZ. **14**. 440. 2/4.) SACHSSE.

**G. Bunge**, *Untersuchungen über die Atmung der Würmer.* Vor mehreren Jahren hat Vf. gezeigt, daſs die im Dünndarme der Katze lebenden Spulwürmer (Ascaris mystax) in vollkommen sauerstofffreien Medien vier- bis fünfmal 24 Stunden leben und während dieser Zeit fast ununterbrochen lebhafte Bewegungen ausführen können. Diese Verss. hat derselbe jetzt mit anderen Ascarisarten wiederholt, wobei das sich in den O-freien Medien aus den Tieren ausscheidende Gas gesammelt u. untersucht wurde. Es bestand aus reiner $CO_2$ und enthielt keinen H, die Menge der entwickelten $CO_2$ war sehr bedeutend, und betrug am Schlusse der fünf- bis siebentägigen Verss. auf jedes Gramm vom Körpergewicht der Tiere ungefähr 5—10 ccm. Auſser auf H wurden die Ausscheidungsprodukte der Würmer auch noch auf andere reduzierende Substanzen, indes mit negativem Erfolge untersucht. Auch andere freilebende Würmer besitzen die Fähigkeit, längere Zeit ohne O zu leben und Bewegungen auszuführen. Geprüft wurden in dieser Beziehung Dendrocoelum lacteum, Aulastonum gubo, Clepsine bioculata, Nephelis vulgaris, Clepsine complanata. Von freilebenden Nematoden hat Vf. den Gordius aquaticus und Anguillula aceti beobachtet. Der Gordius stellt nach Entziehung des O bald alle Bewegungen ein und scheint tot, erwacht indes wieder, wenn man ihn nach 24 Stunden wieder mit atmosphärischer Luft in Berührung bringt, u. bewegt sich wie früher. Alle übrigen Würmer sind, sobald sie einmal ihre Bewegungen eingestellt haben, nicht wieder zu beleben. Anguillula aceti ist gegen O-Entziehung ganz besonders resistent und bewegte sich nach einer solchen noch 7 Tage lang auf das lebhafteste. (Z. **14**. 318—21. 15/12. 89. Basel. Oktober.) SACHSSE.

**F. Hoppe-Seyler**, *Oxydationen im Blute.* Einige Bemerkungen, welche YEO gegen die Auffassung des Vf. gethan hat, beruhen auf einem Miſsverständnis. Vf. korrigiert dieselben, nachdem sie auch in die Abhandlung von HANDLER (**89**. II. 853) übergegangen sind. (Z. **14**. 372—76. 29/3.) SACHSSE.

**H. Adolphi**, *Über das Verhalten des Blutes bei gesteigerter Kalizufuhr.* Der Kaligehalt des Serums von mit je 10—12 g Kali phosphoricum 4—7 Tage lang gefütterten Hunden war im Mittel um 24% herabgesetzt, dagegen stieg der Natrongehalt um 7%. In den Blutkörperchen hatte dagegen der Kaligehalt (im Mittel nur 29%) zugenommen, der Na-Gehalt sehr wenig abgenommen (um 3%). Der Trockenrückstand des gesamten Blutes scheint bei Kali-Hunden zuzunehmen, sicher gilt dies vom Serum, welches gleichzeitig an Menge abnimmt, im Gegensatz zu den Blutkörperchen, welche zwar an Menge zu-, an Trockensubstanz jedoch abgenommen haben. Das Serum hat also an die Körperchen W. abgegeben. Die Arbeit bestätigt eine schon früher von BUNGE (**79**. 313) geäuſserte Ansicht. (Diss. Dorpat. 1889; CBl. allg. Pathol. u. pathol. Anat. **1**. 202—3. 15/3.) PROSKAUER.

**Ludwig Arnschink**, *Resorption verschiedener Fette aus dem Darmkanal.* Die verschiedenen Fette sollen nach der verbreiteten Anschauung in verschiedenem Grade verdaulich sein. Man hält erfahrungsmäſsig diejenigen Fette, welche einen höheren F. besitzen, für ungünstiger für den Körper als diejenigen, welche bei gewöhnlicher Temperatur im flüssigen Zustande sich befinden, obwohl durch bestimmte Verss. noch wenig über diese Dinge bekannt ist. Aus den vom Vf. angestellten Verss. geht nun in der That hervor, daſs groſse Verschiedenheiten in der Ausnutzung der Fette im Darmkanale bestehen, und daſs ein Zusammenhang der Schmelzbarkeit und der Resorbierbarkeit derselben deutlich zu erkennen ist. Man kann die Fette in drei

Gruppen einteilen: in solche, welche bei niederer Temperatur als die Körperwärme schm. (Schweinefett, Gänsefett, Olivenöl) in solche, welche nur wenig über die Körperwärme schm. (Hammeltalg und die Mischung von Stearin mit flüssigem Fett), und endlich in solche, welche einen wesentlich höheren F. besitzen als die Körpertemperatur. Die Fette der ersten Gruppe werden bei mäßigen Mengen bis auf geringe Quantitäten (2—3%) im Darmkanale resorbiert. Die prozentische Ausnützung der drei Fette dieser Gruppe richtet sich genau nach dem F. derselben. Bei den Fetten der zweiten Gruppe entzieht sich ein beträchtlicher Teil (7—11%) der Resorption im Darmkanale. Von den Fetten der dritten Gruppe wird nur sehr wenig resorbiert, da 86—91% derselben den Darm unbenutzt passieren. Es ist somit der Satz Funke's, daß von den bei Körpertemperatur nicht schmelzbaren Fetten gar nichts resorbiert wird, nicht ganz richtig, auch bei der Körpertemperatur nicht flüssige Fette dringen in die Säfte über. Um diesen Übergang zu erklären, hat Munk darauf hingewiesen, daß die schwerer schmelzbaren Fette im Darmkanal größtenteils doch eine salbenartige oder butterweiche Konsistenz besitzen, und so in die Epithelzellen des Darmes oder in die Lymphoidzellen desselben eindringen und weiter befördert werden. Für das erst bei 63° schm. Stearin ist jedoch ein weicher Zustand bei der Körpertemperatur kaum vorauszusetzen, es wird entweder in kleinsten festen Partikelchen von den Epithelzellen aufgenommen, oder es wird eine kleine Menge davon im Darme zerlegt, die Stearinsäure freigemacht und diese dann als Seife oder in Galle gelöst resorbiert. (ZB. **26**. 434—51. 28/3.) Sachsse.

**R. W. Raudnitz**, *Berichtigung zu seiner Mitteilung über die Verdaulichkeit gekochter Milch* (vgl. **89**. II. 470). Vf. zieht eine Anmerkung, die er in der genannten Arbeit bezüglich einer Mitteilung von Prausnitz (**89**. I. 602) gemacht, als irrig zurück. (Z. **14**. 325—27. 29/3. Prag. 25/10. 89.) Sachsse.

**Franz Hofmeister**, *Über Resorption und Assimilation der Nährstoffe.* Bei Hunden, die 3—4 Tage lang gehungert haben, tritt nach Stärkezufuhr eine Form Diabetes auf, welche mitunter auch erst nach 2—3wöchentlichem Hungern sich zeigt. Der Zuckergehalt des Harnes stieg in einem Falle bis 3,84%, die Menge des ausgeschiedenen Zuckers 4,69 g entsprechend 30% der verfütterten Stärke. Der Hungerdiabetes kommt durch Herabsetzung der Assimilation des Zuckers zu stande, da Verss. nachwiesen, daß der Hungerzustand keine Beschleunigung der Zuckerresorption herbeiführt und in diesem Zustande eine abnorm rasche Überführung der Stärke in Zucker stattfindet. (APth. **26**. 355—70; CBl. allg. Pathol. u. pathol. Anat. **1**. 204. 15/3.) Proskauer.

**H. Paschkis**, *Beiträge zur Kenntnis von der Wirksamkeit des Saccharins.* Die Eiweißverdauung durch Pepsin wird sowohl durch Saccharin als durch Saccharinnatron etwas verzögert, jedoch erfolgt schließlich Leg. des Eiweißes noch bei 0,1% des schwer, bei 0,25% des ll. Präparates; anscheinend völlig verhindert wird sie erst bei 0,5%, bez. 1%. Bei der Eiweißverdauung durch Pankreas hat das Saccharin selbst zu 0,1% fast aufhebende Wirkung, während das l. Saccharin zu 0,28% jene fast beschleunigt, zu 0,5—1% nicht hindert u. zu erst 2% erheblich verzögert. Die diastatische Wirkung des Pankreasfermentes wird durch 0,1, bez. 0,5% nicht beeinflußt, durch 0,25%, bez. 1% ganz unerheblich verzögert, 1%, bez. 2% verhindern sie. Das eigentümliche Verhalten gegen die Pankreasfermente ist wohl durch die saure Rk. des Saccharins, bez. durch die neutrale des l. Präparates zu erklären. Die Milchsäuregärung wird durch beide Saccharinsorten im Verhältnis zu der zugefügten Menge verzögert, jedoch niemals vollkommen gehindert. Die Caseïngerinnung wird durch 2% Saccharinnatron vollkommen hintenangehalten. Saccharin selbst hat wohl verzögernde Wirkung auf dieselbe, hindert sie aber nicht völlig. Zur Konservierung der Milch wird sich also das l. Saccharin empfehlen. — Die fäulniswidrige Wirkung der Verb. ist auffallend; bei 0,5% Gehalt faulten Fleischpepton- oder Hefepepton-

lösungen auch nach viele Wochen langem Stehen nicht, sie blieben klar und rochen angenehm nach Fleischbrühe. Das Saccharin ist also in den Mengen, in welchen es zur Versüfsung genossen zu werden pflegt, unschädlich. — Für die Praxis wichtig, sind die Verbb. des Saccharins mit Alkaloïden; die letzten behalten dabei ihre spez. Wirkungen. Saccharinchinin ist intensiv süfs, hinterher bitter. Vf. giebt einzelne Verordnungsformeln für Saccharinmischungen. (Wien. Med. W. **40**. 345—50. 388—94. März. Wien.) PROSKAUER.

## Analytische Chemie.

**J. S. Haldane** und **M. S. Pembrey**, *Verbesserte Methode zur Bestimmung von Feuchtigkeit und Kohlensäure in der Luft.* I. Bestimmung von Feuchtigkeit. Die Vff. benutzen als Absorptionsgefäfs zwei mit in $H_2SO_4$ getauchten Bimssteinstücken gefüllte Reagensgläser von 4 Zoll Länge, welche miteinander durch Glas- und Kautschukrohr verbunden sind. Das Gewicht derselben beträgt etwa 80 g u. wird mittels eines Gegengewichts, durch ein Paar derselben Absorptionsröhren hergestellt, nahezu tariert. Die Vff. konnten bis zu 7 l Luft in der Minute durch den Apparat saugen, wobei noch Feuchtigkeit absorbiert wurde. Der Aspirator wurde zur Einhaltung einer gewünschten Temperatur mit Filz umkleidet. Die Luft kann 20 mal so schnell aspiriert werden als bei dem von SHAW früher angegebenen Apparate. II. Die Vergleichung der Resultate mit den durch das Psychrometer von GLAISHER, HAGGENS, GUYOT und WILD erhaltenen Zahlen ergab, dafs die GLAISHER'schen Zahlen am besten mit der modifizierten chemischen Methode der Vff. übereinstimmten. III. Die Bestimmung der Kohlensäure geschieht in dem bei I beschriebenen Absorptionsapparat, welcher mit Natronkalk gefüllt ist; als Gegengewicht beim Wägen dient ein gleicher Apparat von nahezu demselben Gewicht. Die Röhrchen werden hier, wie bei der Feuchtigkeitsbestimmung, offen gewogen. Die PETTENKOFER'sche titrimetrische Bestimmung der $CO_2$ liefert nach den Vff. um 8—27% zu hohe Resultate. (PMg. [5.] **29**. 300—31. April. Oxford. Physiol. Lab.) HEFELMANN.

**W. C. Young**, *Über die Löslichkeit des Aluminiumphosphats in Essigsäure unter besonderer Berücksichtigung der Thonerdebestimmung in Mehl, Brot etc.* Vf. zeigt, dafs Aluminiumphosphat unter allen Umständen von Essigsäure mehr oder weniger gelöst wird; auch die Menge des bei der Rk. gegenwärtigen Ammoniumacetats hat Einfluſs auf die Löslichkeit des Phosphats in Essigsäure. Direkt proportional mit der Menge des vorhandenen $Al_2O_3$ wächst die Löslichkeit des Phosphats. Der Verlust ist am geringsten, wenn die mit Essigsäure und Natriumphosphatlsg. versetzte $Al_2O_3$-Lsg. gekocht, darauf Ammoniumacetatlsg. zugesetzt, wieder gekocht und der Nd. gleich filtriert wird. (Anl. **15**. 61—63.) HEFELMANN

**St. Szcz. Zaleski**, *Vereinfachung von makro- und mikrochemischer Eisenreaktion.* Als Universalmittel zum makro- und mikrochemischen Nachweis von Eisen überhaupt, ohne Rücksicht auf die Oxydationsstufe desselben, mufs einerseits Schwefelammonium und andererseits gelbes Blutlaugensalz nach Ansäuerung mit Salzsäure betrachtet werden. Die FeO-Verbb. lassen sich mit rotem Blutlaugensalz nach Zusatz von HCl nachweisen, für $Fe_2O_3$-Verbb. ist Rhodankalium ebenfalls in salzsaurer Lsg. anzuwenden. Bei Ausführung der Rk. mit Schwefelammonium taucht man das Präparat je nach der Gröfse desselben auf 2 Minuten bis ½ Stde. u. länger in 1—3%ige wss. oder alkoh. Lsg. von Schwefelammonium, wobei je nachdem dunkelgrüne bis schwarze Färbung eintritt. Ebenso lange behandelt man andererseits das Präparat mit einer 1—3%igen Lsg. von gelbem oder rotem Blutlaugensalz oder von Rhodankalium, worauf man nach schneller Durchspülung in eine schwache, etwa 2%ige alkoholische oder wässerige HCl-Lsg. eintaucht. (Z. **14**. 274—82. 15/12. 89. Tomsk. Chem. Inst. [2/14. Sept. 89.].) SACHSSE.

**Sidney Harvey**, *Über die Chromatprobe auf Blei in Wasser.* Vf. führt die Chromatprobe, welche er für die beste Probe auf Blei hält, folgendermafsen aus: $^1/_2$ l des fraglichen W. werden in ein Spitzglas (nach PHILIPP) gebracht und circa 0,12 g $K_2Cr_2O_7$ in Krystallen hinzugefügt. Man löst durch Schütteln und setzt beiseite, während man mit bleifreiem W. in gleicher Weise einen blinden Vers. ansetzt. Das zu unters. W. mufs völlig klar sein, $K_2Cr_2O_7$ in Krystallen hinzugefügt werden, $^1/_{8500000}$ Pb ist noch nachweisbar. Nach 15 Minuten tritt deutliche Trübung ein, nach 12 Stunden ist der Nd. vollständig abgesetzt. (Anl. **15**. 68.) HEFELMANN.

**W. Minor**, *Bestimmung des Kadmiums als Sulfid.* Man kann, statt das Metall in saurer Lsg. mit $H_2S$ auszufällen, Schwefelnatrium in ammoniakalischer Lsg. anwenden. Man fällt in der Lsg. zunächst das Blei mit Schwefelsäure und versetzt das Filtrat mit Natronlauge. Das gefällte Kadmium- und Eisenoxyd wird mit Ammoniak behandelt, welches das CdO l. Man fällt zuletzt das Cd in der ammoniakalischen Lsg. mit Schwefelnatrium und filtriert. Der CdS-Nd. bildet beim Trocknen eine harte, hornartige M., welche nur schwer ihr W. verliert und daher einige Stunden bei 140—145° getrocknet werden mufs. Hat man das Cd nach genannter Vorschrift vom Blei, Zink und Eisen getrennt, so kann man dasselbe auch ganz analog dem Zink in ammoniakalischer Lsg. durch Titrieren mit Schwefelnatrium bestimmen. Als Indikator verwendet man, wie bei der Zinkbestimmung, auch hier am zweckmäfsigsten Eisenoxydhydrat. Den Übergang der braunen Eisenkörnchen in schwarzes Schwefeleisen kann man infolge der hellen, schwefelgelben Farbe des Cd-Nd. sehr deutlich erkennen. (ChZ. **14**. 439. 2/4.) SACHSSE.

**Anton Ihl**, *Pyrrol, ein empfindliches Reagens für eine Gruppe ätherischer Öle.* Eine sehr verd. alkol. Zimmtlsg., versetzt mit etwas alkoh. Pyrrollsg. und konz. HCl, giebt zuerst eine gelbrote Färbung, die schnell dunkelrot wird und schliefslich einen dunkelgefärbten Nd. ausscheidet. Spuren von Zimmtöl und umgekehrt Pyrrol sind noch nachweisbar. Nelkenöl, in A. gelöst, gemischt mit einer verd. alkoh. Pyrrollsg. und konz. HCl, giebt eine prachtvoll karminrote Färbung. Mit Pimentöl erscheint ebenfalls eine sehr schöne karminrote Farbenrk. Eine alkoh. Sassafraslsg. giebt unter denselben Umständen eine prachtvoll rosenrote Färbung, Estragonöl eine karminrote Färbung. Bei Fenchelöl tritt die Rk. schon schwach auf, und Anis- und Sternanisöl geben nur noch gelbliche Färbungen. (ChZ. **14**. 438. 2/4.) SACHSSE.

**Joseph Adolf Hirschl**, *Wert der Phenylhydrazinzuckerprobe.* Nachdem die älteren Proben zum Nachweise des Zuckers im Harne als nicht ganz verläfslich erkannt worden sind, hat man in neuerer Zeit namentlich die Phenylhydrazinprobe zu diesem Zweck empfohlen, deren Ausführung nach v. JAKSCH in folgender Weise geschieht: In eine Probierröhre, die 6—8 ccm Harn enthält, werden zwei Messerspitzen salzsaures Phenylhydrazin und drei Messerspitzen Natriumacetat gebracht, und wenn sich die Salze beim Erwärmen nicht gelöst haben, noch etwas W. hinzugefügt. Das Gemisch wird in kochendes W. gesetzt und nach 20—30 Minuten in ein mit k. W. gefülltes Becherglas gebracht. Falls der Harn nur halbwegs gröfsere Mengen von Zucker enthält, entsteht sofort ein gelber, krystallinischer Nd., in welchem man, falls er makroskopisch amorph erscheint, wenigstens bei mkr. Unters. teils einzelne, teils in Drusen angeordnete gelbe Nadeln findet. Handelt es sich aber um sehr geringe Mengen Zucker, so bringt man die Probe in ein Spitzglas und untersucht das Sediment. Waren auch nur Spuren von Zucker vorhanden, so wird man einzelne Phenylglykosazonkrystalle niemals vermissen. Das Vorkommen von kleineren und gröfseren gelben Plättchen oder stark lichtbrechenden braunen Kügelchen ist für Zucker nicht beweisend. Nachdem nun THIERFELDER nachgewiesen hat, dafs das glykuronsaure Kalium mit essigsaurem Phenylhydrazin zu einer dem Phenylglykosazon ähnlichen Verb. sich vereinigt, und nachdem FLÜCKIGER gezeigt hat, dafs die reduzierende Substanz des normalen Harns zum Teil aus einer gepaarten Glykuronsäureverb. be-

steht, hält GEYER die Phenylhydrazinprobe zum Nachweise des Zuckers im Harne für ungenügend, weil beide Substanzen, nach v. JAKSCH behandelt, einen aus gelben mkr. Nadeln bestehenden Nd. geben, welcher dem Phenylglykosazon in jeder Beziehung ähnlich ist. Aus den Verss. des Vf. ergiebt sich indes, daſs nur nach sehr kurzem Verweilen der Probierröhre im Wasserbade bei glykuronsäurehaltigem Harne Ndd. erhalten werden, die den Phenylglykosazonkrystallen ähneln. Auch diese Ndd. sind jedoch vom Phenylglykosazon nicht nur durch ihren F., sondern auch durch ihre mkr. Beschaffenheit verschieden, da die Nadeln der Glykuronsäureverb. nie so regelmäſsig gestaltet sind u. nie in so schöner radiärer Anordnung sich befinden, wie die Nadeln des Phenylglykosazons. Bleibt das Probierröhrchen eine ganze Stunde im sd. Wasserbade, so wird die Gegenwart von Glykuronsäure sich stets nur durch amorphe braungelbe Ndd. zeigen, die bei der mkr. Unters. als gelbe und braune Schollen und Schöllchen, als kleine unregelmäſsig gebildete Körnchen sich erweisen.

Giebt ein Harn eine positive Phenylhydrazinprobe, so muſs er unbedingt Traubenzucker enthalten, da nebst diesem nur noch der Fruchtzucker mit Phenylhydrazin die charakteristischen Krystalle zeigt, und der Fruchtzucker bisher nur neben dem Traubenzucker im Harne nachgewiesen ist. Das Probierglas soll aber eine Stunde im sd. Wasserbade verbleiben, um Verwechselung mit der Glykuronsäure zu vermeiden. Auf diese Weise ausgeführt, ist die Phenylhydrazinprobe auch für praktische Ärzte auf das wärmste zu empfehlen. (Z. **14**. 377—89. 29/3. Prag, med. Klinik von v. JAKSCH. [28/1.].) SACHSSE.

**G. Arachequesne**, *Bestimmung des Acetons durch Jodoform.* Alle Methoden zur Bestimmung des Acetons sind auf die Rk. von LIEBEN gegründet, wonach sich dasselbe bei Ggw. von Jod und kaustischem Natron in Jodoform verwandelt:

$$CH_3COCH_3 + 6J + 4NaHO = CHJ_3 + 3NaJ + C_2H_3O_2Na + 3H_2O.$$

Eine lange Praxis hat den Vf. gelehrt, daſs alles Aceton in Jodoform verwandelt werden kann, aber nur unter der Bedingung, daſs weit mehr Jod vorhanden ist, als die Theorie verlangt. Die auf die Rk. von LIEBEN gegründete Methode von KRÄMER (**80**. 427) will nur das Aceton im Methylalkohol zur Fabrikation von Methylanilin bestimmen, ein Prod., welches im Maximum 1% Aceton enthalten soll. Steigt die Menge des Acetons über 1,5%, so hat Vf. niemals übereinstimmende Resultate erhalten können. Er empfiehlt daher, bei reinem Holzgeist die Methode von KRÄMER anzuwenden, so wie sie ist. Bei Methylenen, welche 1,5 bis 30% Aceton enthalten, dieselbe Methode anzuwenden, aber ein geringeres Volum zu nehmen. Für die Methylene von 20—30% nimmt man 5 ccm, verd. dieselben mit W. auf 500 ccm und nimmt davon 5 ccm entsprechend 0,05 ccm der ursprünglichen Fl. Die dabei notwendige Multiplikation vergröſsert natürlich den Fehler, und deshalb verfährt man bei Methylenen mit noch höherem Acetongehalt in anderer Weise. Man verd. 5 ccm davon auf 50 ccm, bringt von diesen 5 ccm, oder 0,5 ccm der ursprünglichen Fl., in einen unten in eine Röhre ausgezogenen Kolben, die mit einem Quetschhahne geschlossen ist, und setzt 10 ccm doppeltnormales Natron und 5 ccm Jod hinzu. Nach dem Umschütteln setzt man nochmals Natron und Jod in demselben Verhältnis zu und fährt damit fort, bis auf erneutem Zusatz keine Trübung von Jodoform in der klaren überstehenden Fl. mehr erkannt wird. Man ist dann sicher, alles Aceton umgewandelt zu haben. Man öffnet nun den Quetschhahn des Kolbens und läſst den am Boden sitzenden Nd. von Jodoform in eine MOHR'sche Bürette laufen, welche unten einen Asbeststopfen hat, durch welchen die überschüssige Fl. abläuft. Den auf dem Asbestfilter bleibenden Jodoformniederschlag löst man in Äther und wägt. (Cr. **110**. 642—44. [24/3.*].) SACHSSE.

**Gerhard Lange**, *Zur quantitativen Bestimmung der Cellulose.* Gelegentlich seiner Unterss. über das Lignin hat sich Vf. zur Spaltung desselben in Cellulose u. Ligninsäure der Einw. schm. Alkalien bedient und dabei gefunden, daſs der Schmelz-

prozeſs bei Beobachtung gewisser Vorsichtsmaſsregeln recht gut verläuft und hinsichtlich der Qualität der Cellulose recht gute Ergebnisse liefert. 10 g der Substanz werden mit dem drei- bis vierfachen Gewichte reinen Ätzkalis und etwa 30—40 ccm W. in eine geräumige tubulierte Retorte gebracht und im Ölbade auf 140° erhitzt (Thermometer im Bade in gleicher Höhe mit dem Retortenboden). Es tritt unter lebhaftem Schäumen das Sieden ein, wonach man bis auf 180° steigert und eine Stunde lang dabei erhält. Die M. in der Retorte fällt dann zusammen, glättet sich und trocknet schlieſslich ein. Der Inhalt der Retorte wird nach dem Erkalten auf 80° mit h. W. versetzt und in ein Becherglas gespült. Nach dem Erkalten säuert man mit Schwefelsäure an, wodurch ein dickflockiger Nd. entsteht. Durch vorsichtigen Zusatz sehr verd. Natronlauge bis zur schwach alkal. Rk. l. man die gefällte Substanz mit Ausnahme der Cellulose wieder auf. Mit starker Wasserstrahlpumpe wird nun über einem aus einem Stück bestehenden, siebartig fein durchlöcherten Platinkonus abgesaugt, der Rückstand im Trichter tüchtig mit h. und k. W. nachgewaschen, mit A. und Ä. gereinigt, getrocknet und gewogen. Zeitaufwand 5—6 Std. Im folgenden teilt Vf. die Resultate einiger nach diesem Verfahren (I—III), und andererseits zum Vergleiche nach dem SCHULZE'schen Verfahren (IV—VI) ausgeführter Bestimmungen mit, wobei jedesmal 10 g Substanz angewandt wurden:

| | I | II | III | IV | V | VI |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Buchenholz | 5,4 g | 5,3 g | 5,35 g | 5,1 g | 5,05 g | 5,0 g |
| Eichenholz | 5,5 | 5,6 | 5,6 | 5,2 | 5,2 | 5,25 |
| Tannenholz | 5,1 | 5,0 | 5,06 | 4,8 | 4,82 | 4,9 |
| Leichter Torf | 4,4 | 4,5 | 4,5 | 4,2 | 4,23 | 4,2 |
| Pferdekot | 5,3 | 5,25 | 5,23 | 4,6 | 4,8 | 4,6 |
| Rinderkot | 4,5 | 4,4 | 4,48 | 4,35 | 4,3 | 4,3. |

Die nach der SCHULZE'schen Methode erhaltene Cellulose hat Vf. nochmals mit Ätzkali geschmolzen, wobei sich herausstellte, daſs durch diese Methode alle inkrustierenden Substanzen zerstört werden, so daſs dadurch nur noch Cellulose erhalten wird. (Z. **14**. 283—88. 15/12. 89. Straſsburg. Physiol.-chem. Inst.) SACHSSE.

**Oskar Friedeberg**, *Über Glycerinbestimmung in vergorenen Getränken.* Vf. hat auf Veranlassung des Referenten die bereits von vielen Seiten in Angriff genommene Frage der Glycerinbestimmungen im Wein u. Bier experimentell geprüft, um die Fehler und Quellen derselben bei den verschiedenen Verfahren zu ermitteln. Die *Extraktionsmethode*, u. darunter die von der Kommission zur Beratung einheitlicher Methoden für die Analyse des Weines im Reichsgesundheitsamte vorgeschlagene und in Deutschland übliche (**84**. 652), sowie die Klosterneuburger (**88**. 693) giebt stets ein Glycerin, welches braun, fettig ist, am Glase anhaftet, einen nikotinhaltigen Geruch besitzt, sich im W. nie klar l. u. verschieden groſse Aschenmengen enthält. Nach Versuchen bei Weinen, in denen das Glycerin direkt u. nach Zusatz abgewogener Mengen wieder bestimmt wurde, ergaben sich nach der Methode Verluste bis 40%. Bei Süſsweinen stellt sich das Resultat noch ungünstiger. Selbst reine, wss. Glycerinlösungen, nach der genannten Methode verbreitet, ergaben groſse Verluste. Vf. unterwirft nun die bei den einzelnen Operationen unterlaufenden Fehler einer näheren Betrachtung. Was die Fehler, die durch die Flüchtigkeit des Glycerins entstehen, anbetrifft, so entstehen vor allen Dingen beim Entfernen des letzten Wasserrestes aus dem zur Wägung zu bringenden Glycerin die gröſsten Verluste, besonders wenn dies auf offenem Wasserbade geschieht, was die Ergebnisse der NESSLER und BARTH'schen Angaben (**84**. 731) bestätigt. Auch scheint sich in der That bei der Behandlung mit Kalk ein Glycerinat zu bilden, bei welchem W. fortgeht; diese Verb. wird nur durch verd. A. zerstört. Dieses W. wird zwar bei der Zerlegung durch A. wieder ersetzt, aber die Entstehung der Verb. beleuchtet die Unterss. von KAYSER, GRETE u. a. über diesen Punkt. Der Kalk hält ferner eine groſse Menge Glycerin zurück, welche nicht

in den A. übergeht; weshalb es nach dem Vorgange Clausnitzer's geraten erscheint, die A-Extraktion im Soxhlet'schen Apparate vorzunehmen. — Die Verunreinigungen des extrahierten Glycerins bestehen aus Mineralstoffen, darunter Kalisalzen und N-haltigen Körpern, welche letzteren noch am vollständigsten durch Phosphorwolframsäure entfernt werden können. Nach allen den experimentellen Erfahrungen dürfte folgende Bestimmung in Vorschlag gebracht werden: 100 ccm des Weines werden bis auf ca. 30 ccm eingedampft, mit einigen Tropfen $H_2SO_4$ u. 6 ccm 50%iger Phosphorwolframsäurelösung versetzt, der Nd. abfiltriert u. mit h. W. ausgewaschen. Das Filtrat engt man im Wasserbade auf ca. 10 ccm ein, fügt im Überschusse Kalkmilch und 15 g Quarzsand hinzu, u. dampft unter Umrühren zur Trockne ein. Die M. wird in dem Soxhlet'schen Extraktionsapparat zerrieben; den noch in der Schale verbleibenden Rückstand reibt man mit Fließpapier u. etwas dest. W. nach, und fügt es zum Übrigen. Nachdem man mit ca. 50 ccm 96%igem A. 6 Stdn. extrahiert hat, dampft man die Fl. im Extraktionskolben selbst zur Sirupkonsistenz ein. In denselben bringt man 25 ccm absoluten Alkoholäther (2 : 3), verschließt ihn, schüttelt gut durch u. läßt absitzen. Die klar gewordene Fl. gießt man in ein langhalsiges 50 ccm-Kölbchen (Mach 88. 693) ab, wäscht mit 10 ccm des Alkoholäthergemisches nach, dampft im Wasserbade zur Trockne und trocknet 2—3 Stunden im Wassertrockenschrank. Man gewinnt so ein verhältnismäßig reines Glycerin.

Unter den „Oxydationsmethoden" wurde die durch Legler modifizierte Benedikt und Zeigmondi'sche Methode (87. 126; 88. 1632) geprüft. Solange es sich um wss. Lgg. reinen Glycerins handelt, erhält man damit gute Resultate; will man aber die Menge des „Reinglycerins" in einem nach der Extraktionsmethode gewonnenen „Rohglycerin" bestimmen, so liefert sie, wie sich dies bei der Ggw. noch anderer organ. Stoffe außer Glycerin erwarten ließ, zu hohe Werte. — Bei Verss. mit wss. Lgg. von Glycerin ging im evakuierten Apparat unter 14 mm Druck bei 180° das Glycerin über; aus Wein erhaltenes Rohglycerin destillierte unter gleichen Bedingungen sehr unrein (vgl. Törring 89. II. 384). Das Diez'sche Benzoylchloridverfahren (87. 877) ist ebenfalls für Wein nicht verwendbar. Die von Diez empirisch bei wss. Lgg. gefundenen Bedingungen scheinen für das aus Wein erhaltene Glycerin nicht mehr zu bestehen (vgl. Benedikt und Contor, 86. 1250). Zudem scheiden sich aus nicht reinen Glycerinlösungen die Benzoylester weich und schmierig ab, und lassen sich nur unvollständig aus den Gefäßen auf das Filter übertragen. Ggw. von Traubenzucker und anderer organischer Substanzen beeinträchtigt die Sicherheit der Methode gleichfalls. Da man das Glycerin durch die Extraktionsmethode erst gewinnen muß, so addieren sich die Fehler der letzteren zu denen der Diez'schen Methoden, was auch für die Oxydationsverfahren gilt. (Diss. Berlin. [22/3.] Hyg. Inst.) Proskauer.

**Edmund László**, *Bestimmung des Extraktes im Weine.* Die bisherigen Methoden haben zu widersprechenden Resultaten geführt. Vf. benutzt zu seinen Extraktbestimmungen seit einiger Zeit ein genau konstruiertes Alkoholometer, bei welchem die 0,1% noch sehr gut abgelesen werden können. Dasselbe zeigt Volumprozente an u. ist auf 15° gestellt. Wird nun das Alkoholometer in einen Wein von 15° getaucht, so zeigt es einen scheinbaren Alkoholgehalt an, der kleiner ist, als der wirkliche, und zwar um so kleiner, je größer der Extraktgehalt des Weines ist. Die Differenz des scheinbaren und wirklichen Alkoholgehaltes kann daher als Maßstab für den Extraktgehalt des Weines dienen. Hat man daher ermittelt, wieviel Gramm Extrakt 1° entspricht, so findet man durch eine einfache Multiplikation den Extraktgehalt im Weine. $E = (a—s).f$, wobei E Gramme Extrakt in 100 ccm, a den durch Destillation oder im Ebullioskop ermittelten Alkoholgehalt in Volumprozenten, s die Grade, welche das Alkoholometer anzeigt, und f den Extraktfaktor bedeutet. Vf. hat nun gefunden, daß man den durch „direkte" Methode ermittelten Extraktmengen sehr nahe kommt, wenn man $f = 0{,}32$ setzt. Man hat also nur den Alkoholgehalt

mit dem Ebullioskop zu ermitteln, dann das Alkoholometer in den auf 15° abgekühlten Wein zu tauchen und diese Ablesung von dem Alkoholgehalte zu subtrahieren. Durch Multiplikation dieser Differenz mit 0,32 erhält man den Extraktgehalt in 100 ccm Wein. Der einzige Vorwurf, den man dieser Methode machen kann, ist der, daſs die Alkoholgrade untereinander nicht gleich sind, und daher einem jeden Grade eigentlich eine andere Extraktmenge entspricht. Doch wird das Alkoholometer von 0° bis höchstens 10° in Anspruch genommen, und die Fehler, die man begehen kann, sind somit verschwindend klein. Vf. empfiehlt daher, zu diesem Zwecke solche Alkoholometer zu gebrauchen, welche 10, höchstens 12° besitzen. Selbstverständlich ist dieser Apparat nur für solche Weine anwendbar, deren D. höchstens 1,00 beträgt. Für Weine von höherem D. ist ein Saccharometer zu gebrauchen, welches aber Volumprozente anzeigt. Man kann das BALLING'sche Saccharometer verwenden, nur muſs man die Gewichtsprozente in Volumprozente umrechnen. Hat man nun einen Wein von höherem D. als 1,00, so bestimmt man den Alkoholgehalt mit dem Ebullioskop, multipliziert die erhaltenen Volumprozente mit 0,32 und addiert dazu die auf Volumprozente umgerechneten Saccharometergrade (ChZ. **14**. 438. 2/4. 455. 5/4.) SACHSSE.

**John Muter**, *Analyse von Carbolsäure- und Schwefligesäuredesinfektionspulvern.* Vf. bemerkt, daſs er trotz der von WILLIAMS erhobenen Einwände die *Phenole* in Carbolsäurepulvern nach dem von ihm und DE KONINGK (**88**. 56) beschriebenen Verfahren bestimmt und nur die Modifikation angebracht hat, statt 200 ccm 5%iger NaOH-Lsg. 150 ccm 10%iger NaOH-Lsg. zu nehmen. Wasserfreies Kresol absorbiert aus der Salzlsg. ca. 5% W., was beim Messen der Säuren über der Salzlsg. zu berücksichtigen ist. Die vom Vf. (l. c.) angegebene Salzprobe kann zur Ermittelung grober Verfälschung mittels W. dienen, da wirklich wasserfreies Kresol, mit 3 Vol. gesättigter Salzlsg. geschüttelt, eine Volumvermehrung von 5% zeigt; für genaue Verss. zieht Vf. das Abdestillieren des W. vor, wobei nur geringe, zu vernachlässigende Mengen Kresol mit übergehen. Zum Nachweise und zur annähernden Bestimmung des *Naphtalingehaltes* schüttelt Vf. 50 ccm Säure mit 200 ccm 10%iger NaOH-Lsg. Das Naphtalin schwimmt, nachdem die Säuren gel. sind, oben auf. Nach Trennung von der unteren Fl.-Schicht, Auswaschen mit 5%iger NaOH-Lsg. und Abfiltrieren auf einem Saugfilter wird das Naphtalin abgepreſst, zwischen Filtrierpapier und auf dem noch feuchten Filter gewogen, wobei ein gleich groſses feuchtes Filter als Gegengewicht dient, welches das erstere beim Filtrieren umhüllte.

Zur Bestimmung der wirksamen *schwefligen Säure* werden 2 g des Pulvers auf ein kleines Filter gebracht und mit absolutem Ä. bis zur Entziehung aller Phenole und teerigen Körper behandelt. Sobald der Ä. von dem Pulver abgetropft ist, wird der Rückstand in 50 ccm Zehntelnormal-Jodlsg. gegeben, unter Schütteln eine halbe Stunde darin belassen und schlieſslich das überschüssige J mittels Thiosulfat zurückgemessen. Bei Ggw. von CaO ist dieses Verfahren nicht exakt.

Um die *zurückgegangene schwefelige Säure* zu bestimmen, giebt Vf. 20 g Pulver in eine Kochflasche mit 200 ccm W., schüttelt um und filtriert einen aliquoten Teil ab. (Bei Ggw. von W. hat sich unl. $CaSO_3$ gebildet, welches auf dem Filter zurückbleibt.) Das Filtrat, 20 ccm, wird mit überschüssigem Br behandelt und von unl. Bromkresol abfiltriert. Mittels $BaCl_2$ bestimmt man die gesamte $SO_3$; ein Teil der letzteren stammt aus $CaSO_4$. Man bestimmt in einem anderen Teile der Lsg. CaO und berechnet die äquivalente Menge $SO_3$, welche von der gesamten $SO_3$ abgezogen wird. Berechnet man den Rest auf $SO_2$, so erhält man die zurückgegangene, oxydierte $SO_2$ durch Subtraktion des Restes von der vorher jodometrisch bestimmten $SO_2$.

War das Pulver mittels Kieselsäure haltiger Basis hergestellt worden, so giebt Vf. 2 g Pulver in überschüssiges Br-Wasser; fernere 2 g werden mit Cl-freier rauchender HCl befeuchtet, zur Trockne verdampft, wieder gelöst und in beiden Fil.

$SO_3$ bestimmt. Die Differenz zwischen beiden Resultaten, auf $SO_2$ berechnet, giebt den Gehalt derselben in 2 g Pulver an. War die Basis vollkommen frei von Sulfaten, so erhält man gleichzeitig einen Aufschluſs über den Gehalt an zurückgegangener $SO_2$. (Anl. **15**. 63—66.) HEFELMANN.

**Frank P. Perkins**, *Nachweis von Baumwollsamenöl im Schmalz.* Vf. bringt in eine Porzellanschale 0,2—0,3 g pulverisiertes Kaliumdichromat, wenige Tropfen konz. $H_2SO_4$ und 5 g des verdächtigen Schmalzes unter Umrühren. Fügte man dann W. hinzu und rührt wieder um, so erscheint eine grüne Farbe bei Ggw. von Baumwollsamenöl infolge der Reduktion der $CrO_3$ zu $Cr_2O_3$, während die gelbe Farbe des Dichromats bei Abwesenheit vegetabilischer Öle vorherrschend bleibt. (Anl. **15**. 51. März.) HEFELMANN.

**O. Schweissinger**, *Zur Untersuchung von Branntwein auf denaturierten Spiritus.* Vf. weist auf die Möglichkeit der Verfälschung von Trinkbranntweinen durch denaturierten Spiritus hin und unterwirft die, teils auf den Nachweis des Methylalkohols, teils auf denjenigen des Pyridins gegründeten Prüfungsmethoden einerseits wegen ihrer Unzuverlässigkeit, andererseits wegen der langwierigen Ausführung einer absprechenden Kritik. Da das allgemeine Denaturierungsmittel in Deutschland aufser Methylalkohol Pyridinbasen enthält, welche weit leichter nachweisbar sind, so beschränkt sich Vf. auf die Ermittelung der letzteren. Handelt es sich hier um kleinere Mengen, und riecht man das Pyridin nicht sofort, so kann man den mit $H_2SO_4$ angesäuerten Branntwein auf ein kleines Volum eindampfen, dann mit NaOH übersättigen und beim Erhitzen den Geruch des Pyridins erkennen. Aus stark alk. gemachter Lsg. läfst sich das Pyridin auch mit Ä. ausschütteln und titrieren. Bedingung für den quantitativen Verlauf der Rk. sind, dafs der Branntwein auf ein *kleines* Volum gebracht, mit *reichlich* Ä. ausgeschüttelt, und dafs der Ä. ohne Anwendung von Wärme verdunstet wird. Vf. fand ferner, dafs schon 10—12% Rohrzucker, welch' letzterer ein gewöhnlicher Bestandteil der meisten Trinkbranntweine ist, aufserordentlich hindernd auf die Bildung der bekannten, zum Nachweis des Pyridins in Branntwein von ANDERSON, JÖRGENSON, THOMS u. a. benutzten Quecksilberchloridpyridin einwirken. Falls Pyridin in zuckerhaltigen Branntweinen in nicht erheblicher Menge zugegen ist, kann es direkt mittels alkoh. $HgCl_2$-Lösung nicht sicher nachgewiesen, sondern mufs zunächst durch Destillation im Wasserdampfstrome vom Branntwein getrennt werden. 100 ccm des Destillats werden mit 10 Tropfen konz. $HgCl_2$-Lösung versetzt, umgeschüttelt und der Ruhe überlassen. Mit Sicherheit kann man nach den Unterss. des Vf.s noch 5% denaturierten Spiritus (= 0,025% Pyridin) nachweisen; bei weiterer Verdünnung tritt die Rk. nicht immer ein, weil man meist nicht mit stark alkoh. Lsgg. zu thun hat. SCHACHTEBECK versuchte, wie schon LANG vorher, vergeblich, das Quecksilberchloridpyridin zur quantitativen Bestimmung des Pyridins in Spiritus zu benutzen, da das Doppelsalz, wie bekannt, sehr leicht dissociert wird. Wie zu erwarten, stand (man benutzt bekanntlich die direkte Titration zur Bestimmung des Pyridingehaltes im allgemeinen Denaturierungsmittel, d. Ref.), liefert die direkte Titrierung mittels $^1/_{10}$ Normalsäure unter Anwendung von Dimethylorange als Indikator gute Resultate. Vf. fand, dafs das Verfahren auch bei Ggw. von äth. Ölen und Zucker anwendbar ist. Da Pyridin auf Phenolphtaleïn nicht einwirkt, so kann man sich durch gleichzeitige Anwendung dieses Indikators von der Abwesenheit von Alkalien überzeugen. 1 ccm $^1/_{10}$ Normalsäure entspricht 0,0079 g Pyridin. 2 Vol.% denaturierter Spiritus in Branntwein konnten noch sicher nachgewiesen werden. Liegen Branntweine vor, die mit an Carbonaten reichen Wässern verd. worden sind, so ist das Pyridin im Destillat zu titrieren, da bei direkter Titration der Pyridingehalt sonst zu hoch ausfällt. (PCH. **31**. 141-44. Dresden.) HEFELM.

## Technische Chemie.

**G. Kafsner**, *Die Nutzbarmachung des Sauerstoffes der Luft.* (ChJ. **13**. 104—6. und 120—23. — C. **89**. II. 994 u. **90**. I. 225.) ARENDT.

**Tony-Garcin**, *Die Bernsteinsäure im Wein.* Die Bernsteinsäure ist als freie Säure u. nicht als Ester im Weine vorhanden. Als Methoden zu ihrer Bestimmung kann 1. die von GIRARD vorgeschlagene: Eindampfen des Weines, Extraktion mit Ä., Verdunsten, Aufnehmen mit W. u. Titrieren, und 2. die PASTEUR'sche, Wägung als Calciumsalz, angewandt werden. Nach MACAGNO kommen auf 1—2 Tle. Bernsteinsäure 5—6 Tle. Glycerin. (Mon. Vin. 1889. Nr. 86; VNa. **4**. 341.) PROSKAUER.

**P. Kulisch**, *Chemische Zusammensetzung der Apfel- und Birnenweine.* Vf. hat eine grofse Anzahl derartiger Weine untersucht und zwar wurde bestimmt: Das D. des Weines bei 15° nach Entfernung der $CO_2$, der Alkoholgehalt, die Säure (nach Entfernung der $CO_2$ als Apfelsäure berechnet), die $CO_2$, die flüchtige Säure (nach Entfernung der $CO_2$ als Essigsäure berechnet) der Zucker, Extrakt, Asche, Glycerin, Stickstoff, Gerbstoff und die hauptsächlichsten Aschenbestandteile. Die untersuchten Weine waren dazu bestimmt, bei einer öffentlichen Probe in Wettbewerb zu treten, und es ist daher selbstverständlich, dafs von den beteiligten Firmen das Beste eingesandt worden war, was geleistet werden konnte. Der Einfluſs dieser Umstände auf den Charakter der untersuchten Obstweine darf nicht unterschätzt werden. (LJa. **19**. 83—107. 12/3.) SACHSSE.

**P. Kulisch**, *Rohrzuckergehalt der Apfelmoste.* Die nachstehende Unters. wurde durch die von verschiedenen Seiten gemachte Behauptung veranlafst, der auf chemischem Wege durch Titrieren mit FEHLING'scher Lsg. ermittelte Zuckergehalt der Apfelmoste stehe nicht im Verhältnis zu dem Mostgewichte, während sich nach den Erfahrungen des Vf. der nach der Gärung ermittelte Alkoholgehalt der Apfelweine u. der daraus berechnete Zuckergehalt der Apfelmoste mit dem D. der letzteren in befriedigender Übereinstimmung befand. Es lag nahe, anzunehmen, dafs dieser Widerspruch darin begründet sei, dafs die Apfelmoste eine Zuckerart enthalten, welche FEHLING'sche Lsg. nicht reduziert, aber bei der Gärung A. liefert, und deshalb bei der Zuckerbestimmung nach FEHLING nicht gefunden wird, wohl aber dann, wenn man den Zuckergehalt der Moste aus dem Alkoholgehalt der Weine ableitet. Die Unters. ergab in der That die Anwesenheit des Rohrzuckers in den Apfelmosten, während die vom Vf. bisher allerdings nur in beschränkter Zahl untersuchten Birnensorten nur direkt reduzierenden Zucker enthielten. (LJa. **19**. 109—12. 12/3.) SACHSSE.

**Emil Chr. Hansen**, *Über die Methode der Hefereinzucht und ihre Anwendung in obergärigen Brauereien.* Durch seine Unterss. hat Vf. festgestellt, dafs eine Hefe, welche, nach den Methoden von REESS u. PASTEUR analysiert, als eine reine nur von Saccharomyces cerevisiae gebildete Hefe angesehen wurde, sehr oft eine gröfsere oder geringere Anzahl von Spezies enthalten kann. Vf. hat ferner gefunden, dafs einige der gewöhnlichen und gefährlichsten Krankheiten des untergärigen Bieres, wie Hefetrübung und unangenehme Änderungen im Geschmacke und Geruche, nicht durch Bakterien, sondern durch gewisse Saccharomycesarten erzeugt werden. Die Unterss. des Vf.s haben also gezeigt, dafs das, was bisher Zeug genannt worden ist, nicht aus einer, sondern aus mehreren Spezies besteht. Bisher waren die Gärungen vollständig vom Zufall abhängig, denn weder Branntweinfabrikanten, noch Brauer wufsten, was der Zeug war, welchen sie zu den Würzen setzten. Vf. hat auf Grund seiner Forschungen eine Reform in untergärigen Brauereien eingeführt, indem er eine Stellhefe züchtete, welche nicht nur aus einer reinen Kultur, sondern zugleich aus einer systematisch ausgewählten Art oder Rasse gebildet wird, die der betr. Brauerei am meisten entspricht. Auch die Obergärung in den englischen

Brauereien ist in allen wesentlichen Punkten ebenso, wie in den untergärigen Brauereien des Kontinents, und der Zufall spielt in jener eine ebenso grofse Rolle. Jene Brauer, welche davon unabhängig sein wollen, müssen mit einer Hefe arbeiten, welche systematisch ausgewählt und rein kultiviert wird. Die weitere Frage ist nur, ob diese Brauer das neue System ohne Änderung so einführen können, wie es in einer grofsen Anzahl untergäriger Brauereien der Fall ist, d. h. ob sie die Gärungen durchweg mit einer einzigen Hefeart oder mit mehreren führen wollen. Vf. führt in dieser Hinsicht Beispiele dänischer und australischer obergäriger Brauereien an, welche sein System ohne jegliche oder mit einer ganz unbedeutenden Änderung einführten und dabei gute Resultate erhielten. Er schliefst daraus, dafs wenigstens in einigen obergärigen Brauereien eine Stellhefe verwendet werden kann, welche nur aus einer einzigen Art besteht. In England selbst, in demjenigen Lande, in welchem die Obergärung die höchste Vollendung und den gröfsten Ruf erhalten hat, ist die allgemeine Ansicht gegenwärtig, dafs das System des Vf. angewendet werden kann für die Herstellung solcher Biere, welche sogleich verschänkt werden, dafs es aber nicht angewendet werden kann für die obergärigen Lagerbiere, d. h. für solche, welche eine Nachgärung durchmachen. Man weifs, dafs die Nachgärung von Maltodextrin u. Dextrinen, welche während der Hauptgärung nicht vergären, sodann von einer bestimmten wilden Hefe (Unterhefe) abhängt, von der man annimmt, dafs sie jene in Maltose umwandelt und hierauf deren Gärung verursacht. Beweise für die Richtigkeit dieser Ansichten sind noch nicht beigebracht worden. Wenn es auch wirklich der Fall sein sollte, dafs eine gewisse wilde Unterhefe sich in englischen Brauereien für die Nachgärung mit einer eigenartigen Beschaffenheit im Lagerkeller als notwendig erweist, so ist doch nicht einzusehen, warum man nicht gleichwohl versuchen soll, über die Gärungen Herr zu werden, sowohl über die Nachgärung als über die Hauptgärung. Dies scheint dadurch erreicht werden zu können, dafs man zwei besonders ausgewählte Hefen verwendet, die eine für die Hauptgärung und die andere für die Nachgärung, und dafs man beide für diese Zwecke sorgfältig getrennt hält. Zur Lsg. dieser für die englischen Brauereien so wichtigen Frage giebt es keine anderen Mittel als die Verss., welche Vf. in grofsem Mafsstabe anzustellen empfiehlt. (ZBr. **13**. 25—29. 21/2.) SACHSSE.

**Hermann Harder**, *Frauenburger Mumme.* Die in Frauenburg O/Pr. hergestellte Mumme hat folgende Zusammensetzung:

| | nach LINTNER | SATTLER u. NITSCHKE | | nach LINTNER | SATTLER u. NITSCHKE |
|---|---|---|---|---|---|
| Extrakt . . . | 18,04% | 18,20 % | N . . . . | — | 0,141% |
| Alkohol . . . | 3,68 „ | 2,62 „ | Proteïnst. . | — | 0,881 „ |
| Zucker . . . . | 3,49 „ | 5,43 „ | Acidität . . | 0,24% | 0,32 „ |
| Asche . . . . | — | 0,375 „ | Gehalt der | | |
| $P_2O_5$ . . . . | — | 0,119 „ | Stammwürze | 24,67 „ | 23,44 „ |

(ABH. **29**. 1592; VNa. **4**. 345.) PROSKAUER.

**Schweissinger**, *Die Reinkultur der Hefe.* Vf. giebt einen Überblick über die historische Entwickelung der ganzen Hefefrage, sowie über deren jetzigen Stand auf Grund der Arbeiten von HANSEN, JÖRGENSEN u. a. (PCH. **31**. 123—28. 16/3.) SACHSSE.

**Wahl** u. **Henius**, *Der Pfaudler-Vakuumprozefs zum Reifen des Bieres.* Der Gedanke, welcher diesem Verfahren zu Grunde liegt, ist, dafs eine gärende Fl. eher bis zu einem gewissen Grade der Vergärung gebracht werden kann, wenn die gärungshemmende $CO_2$ entfernt wird, als wenn diese in und über der Gärflüssigkeit stehen bleibt. Nach den Unterss. der Vff. finden dieselben Veränderungen in der Zus. des Bieres unter Vakuum statt wie in der des Bieres auf Ruhe, nur erfolgen diese Veränderungen und damit das Reifen in einem viel kürzeren Zeitraume. Es zeigt diese Unters., dafs der Einflufs des Vakuums sich nicht, wie manche glauben, derart

äufsert, dafs eine Verzögerung oder gar ein Stillstand der Nachgärung eintritt, sondern dafs im Gegenteile das Vakuum die Hefe in ihrer Thätigkeit, eine Nachgärung durchzuführen, unterstützt, indem es dieselbe zur Gärung und Vermehrung anregt. (WBr. **7**. 181—83. 28/2.) SACHSSE.

**Alfred Jörgensen**, *Behandlung der Würze mittels der Zentrifuge.* Nachdem man mit Erfolg eine reingezüchtete Hefe in die Brauerei eingeführt hat, entsteht mit der Überzeugung von dem Nutzen einer reinen Hefe auch gleichzeitig das Verlangen, eine Würze zu haben, in welcher diese Hefe sich durch längere Zeit rein erhalten kann. Auch hier sind die grofsen Brauereien bereits vorgegangen und besitzen zum Teil geschlossene Apparate, in welchen die Würze gekühlt und mit keimfreier Luft gelüftet wird, wodurch der Brauer immer die Sterilität und zum Teil auch den Sauerstoffgehalt der Würze beherrschen kann. In den meisten Brauereien ist dies aber nicht der Fall, man wendet die offenen Kühlschiffe an und arbeitet also in den verschiedenen Jahreszeiten mit einer sehr verschiedenartigen Würze in bezug auf Sterilität und Sauerstoffgehalt. Dafs dies einer der schwächsten Punkte im Brauereibetriebe ist, wurde schon oft hervorgehoben, und es ist daher erklärlich, dafs gleichzeitig mit der Einführung der Gärungsreform eine energische Thätigkeit entfaltet wurde, um einen Apparat zu konstruieren, durch welchen die ganze Würzemenge keimfrei und mit einem passenden O-Gehalte in die Gärbottiche eingeführt werden kann. Durch die von dem Ingenieur AXEL BERGH (Firma BURMEISTER & WAIN, Kopenhagen) konstruierte patentierte Zentrifuge ist diese Aufgabe ohne Zweifel gelöst worden. Genauere Verss. haben gezeigt, dafs die gelüftete Würze dieselbe im keimfreien Zustande verläfst. Man kann also die ganze Würzemenge ohne Verwendung von Trubsäcken absolut steril in den Gärkeller bringen, ein Vorteil, der durch den VELTER'schen Apparat nicht erreicht wird. Sodann hat sich gezeigt, dafs man mittels des BERGH'schen Apparates die Würze einer besonders intensiven Lüftung bei beliebiger Temperatur unterwerfen kann. Namentlich interessant ist hier eine Versuchsreihe im Grofsen unter schwierigen Klärungsverhältnissen. Durch eine kräftige Lüftung der heifsen Würze in der Zentrifuge wurde eine normale Klärung erreicht, nach dem Charakter der verwendeten Heferasse. Ferner war der Verlauf der Gärung in den wiederholten Verss. viel gleichmäfsiger als in den Parallelbottichen mit derselben, aber nicht zentrifugierten Würze. Das gröfste Interesse knüpft sich daran, dafs man mittels dieses Systems nicht nur die Würze steril in die Gärbottiche bringen kann, sondern dafs man auch die Zus. der Würze innerhalb gewisser Grenzen u. dadurch auch die Klärung und den Vergärungsgrad beherrschen kann. Der Apparat nimmt übrigens einen sehr kleinen Platz ein, so dafs er in jeder Brauerei aufgestellt werden kann, und funktioniert zugleich als Würze- und als Luftpumpe. (ZBr. **13**. 49 bis 50. 9/3.) SACHSSE.

**G. Harris Morris**, *Die Sterilisierung der Würze in der Braupfanne.* Vf. hat vor einiger Zeit die Behauptung ausgesprochen, dafs keine Organismen die Behandlung der Würze in der Braupfanne überleben können. Zur weiteren Begründung dieser Behauptung untersucht Vf. die Temperatur und die Dauer des Kochens, sowie den Einfluſs der Säuren und des Hopfens auf die Sterilisierung und kommt zu dem Schlusse, dafs alle diese Umstände die eingangs ausgesprochene Vermutung schon a priori rechtfertigen. Zur weiteren Stütze derselben, teilt Vf. überdies noch eine Reihe von Verss. mit. Die Verunreinigung mit Organismen erfolgt nach der Braupfanne in den Kühlern aus der Luft, und Vf. spricht sich daher für die bakteriologische Untersuchung der Luft der Brauereien aus. (Trans. Lab. Cl. **3**. 24—42. Dezember 89.) SACHSSE.

**Horace T. Brown** u. **G. Harris Morris**, *Analyse eines Bieres aus dem vorigen Jahrhundert.* Das Bier wurde im Jahre 1798 von einer Brauerei in Burton on Trent gebraut und verdankt seine lange Erhaltung seiner Einmauerung in ein Gebäude der

Brauerei, wo es beim Umbau 1864 entdeckt wurde. Es ist ein starkes Ale, hat aber, obwohl vollständig gesund, doch den allgemeinen Charakter eines Bieres wesentlich verloren. Sein Hauptmerkmal ist das starke Bouquet, welches dem des alten Madeira gleicht und von der beträchtlichen Entwickelung zusammengesetzter Äther herrührt. Untersucht man den Absatz des Bieres, so findet man namentlich fein verteilte amorphe Substanz, hier und da aber auch noch deutlich Hefezellen, welche verschrumpft aussehen, hier u. da aber auch noch Lebensfähigkeit zeigten. In diesem Falle war das Bier auch mit Gas beladen. Bakterien wurden nicht beobachtet. Vff. teilen nun die Analyse des alten Bieres und im Vergleich damit die Analyse eines nur 18 Monate alten Bieres mit, wobei sie einen neuen, von ihnen für gewisse Gruppen von Kohlehydraten eingeführten Namen, Amyloine, erörtern. Sie verstehen darunter die Maltodextrine, von welchen sie eine ganze Anzahl annehmen. In dem ersten Augenblicke der Hydrolyse zerfällt das Stärkemolekül in fünf Amylingruppen von gleicher Größe. Eine derselben widersteht der Einw. der Diastase viel kräftiger als die anderen und bildet das beständige Dextrin. Die anderen vier Gruppen sind der allmählichen Umwandlung in Maltose fähig, wobei die Amyloine als Zwischenprodd. entstehen, d. h. Verbb. von Maltose mit Dextrin. Die folgenden Gleichungen machen das Gesagte deutlich, wobei zu beachten ist, daſs die Amylingruppe aus $(C_{12}H_{20}O_{10})_{20}$ besteht, und daſs fünf solcher Gruppen das Stärkemolekül geben:

$$[(C_{12}H_{20}O_{10})_{20}]_5 = (C_{12}H_{20}O_{10})_{20} + 4(C_{12}H_{20}O_{10})_{20},$$

d. h. die Stärke zerfällt in 1 Mol. beständiges Dextrin und in 4 leicht veränderliche Amylingruppen. Jede derselben kann nun durch allmähliche Aufnahme von W. die Amyloine bilden, wobei das erste Glied der Reihe, entstanden durch Aufnahme von 1 Mol. W., das Amyloin $C_{12}H_{22}O_{11}(C_{12}H_{20}O_{10})_{19}$, das vorletzte $(C_{12}H_{22}O_{11})_{19}C_{12}H_{20}O_{10}$ und endlich das letzte Glied die Maltose ist.

Vff. geben nun eine Methode an zur Bestimmung dieser Amyloine im Bier, und zwar beruht diese auf folgenden Prinzipien. Man bestimmt zunächst das Reduktionsvermögen eines bestimmten Volums Bier gegen alkal. Kupferlag. und erhält damit die Maltose, welche frei, plus derjenigen, welche als Amyloin vorhanden ist. Man läſst dann die freie Maltose vergären und unterwirft die vergorene Fl. abermals der Prüfung nach der Cu-Methode. Durch die Gärung ist die freie Maltose verschwunden, und man erhält nunmehr bloſs die als Amyloin vorhandene Maltose. Die Differenz zwischen dieser Zahl und der des ersten Vers. ergiebt die freie Maltose. Man behandelt endlich ein drittes Volum desselben Bieres mit Malzauszug, um das Amyloin vollständig in Maltose umzuwandeln, und macht die Cu-Bestimmung. Zieht man von dem Resultate derselben, auf Maltose umgerechnet, das Resultat des ersten Vers. ab, so läſst sich daraus der Amylinanteil, $(C_{12}H_{20}O_{10})$, des Amyloins berechnen. Vf. giebt Zahlenbeispiele hierfür. (Trans. Lab. Cl. 3. 81—89. Februar.) Sachsse.

**W. Windisch**, *Untersuchung von Weizenmalzen.* In den Gärkellern mancher Weiſsbierbrauereien waren im letzten Jahre abnorme Erscheinungen zu Tage getreten, welche es als zweckmäſsig erscheinen lieſsen, eine Anzahl von Weizenmalzen einer genauen Unters. zu unterziehen. Vf. hat eine solche ausgeführt und leitet aus seinem tabellarisch zusammengestellten Resultate eine Reihe von Beziehungen zwischen den einzelnen Bestandteilen des Weizenmalzes ab. Es ergeben sich zunächst enge Beziehungen zwischen dem Eiweiſsgehalte und dem Extraktgehalte der Weizenmalze, und es kann daher den Weizenmälzereien, sowie den Weizen vermälzenden Brauereien nur angelegentlichst empfohlen werden, zunächst den Eiweiſsgehalt der zu vermälzenden Weizen feststellen zu lassen. Ein stickstoffreiches Malz braucht durchaus keine stickstoffreichere Würze zu liefern als ein stickstoffarmes Malz, d. h. der N-Gehalt einer Würze braucht nicht mit dem N-Gehalte des Rohmateriales zu wachsen, und man kann von einer Würze mit verhältnismäſsig hohem N-Gehalte nicht behaupten, daſs sie aus einem N-reicheren Malze stamme als eine verhältnismäſsig N-ärmere

Würze. Offenbar geht bei der Keimung, normale Mälzungsverhältnisse vorausgesetzt, die Löslichmachung des N in ganz bestimmten Verhältnissen vor sich, die ganz unabhängig von der Menge des Gesamt-N sind. Was die Beziehungen zwischen dem N-Gehalt des Malzes und dem N-Gehalt des Extraktes anlangt, so ergiebt sich die Thatsache, daſs die N-reicheren Malze im Durchschnitt ebensoviel N im Extrakte aufweisen als die N-ärmeren. Es ergiebt sich hieraus, daſs im allgemeinen aus dem Eiweiſsgehalte des Malzes kein Schluſs zu ziehen ist, auf den N-Gehalt im Extrakt.

Vf. hebt ferner die gewaltigen Unterschiede in den Extraktausbeuten hervor, die man je nach dem Feinheitsgrade des Maischmaterials erhält. Gewöhnlich nimmt man an, ein feineres Schroten sei wegen des dadurch bedingten schlechten Abläuterns der Würze nicht statthaft. Es lieſs sich indes beobachten, daſs die Maischen aus Feinschrot ganz vorzüglich abliefen, viel besser als die Maischen aus Grobschrot und viel rascher blank. Vf. schlieſst mit allgemeinen Betrachtungen über die untersuchten Malze, wobei wiederholt empfohlen wird, Malz nur unter Garantie eines Maximalwassergehaltes zu kaufen, und überhaupt beim Verarbeiten der diesjährigen Weizenmalze Vorsicht beim Maischprozeſs angeraten wird. (WBr. 7. 221—26. 14/3.) S.

**E. Ullrich**, *Das Indaminblau.* Das Indaminblau ist das Chlorhydrat einer Indulinbase und dient als Ersatz des Indigos; es ist hauptsächlich für die Baumwollfärberei geeignet. Zur Fixierung auf Baumwolle dienen Brechweinstein und andere Sb-Salze. Der Farbstoff färbt auch ungebeizte, besonders ungebleichte, rohe Baumwolle bis zu den dunkelsten Nuancen an. Die helleren Nuancen durch direkte Färbung werden schöner durch nachfolgende Behandlung mit Oxydationsmitteln, Kupferdichromat, $K_2Cr_2O_7$ etc. Gegen Cl verhält sich Indaminblau weniger günstig als Indigo. Der aufgedruckte Farbstoff kann weder geätzt werden, noch gelingt es, durch vorgedruckte Reserven das Aufziehen desselben zu verhindern; für Unifarben auf loser Baumwolle, Baumwollstrang und Geweben ist er dagegen ein gutes Substitut für Indigo. Das teure Tannin-Brechweinsteinverfahren kann umgangen werden; als Tanninfarbstoff aufgefärbt, kann derselbe mit anderen Farbstoffen kombiniert und schlieſslich mit den direkt färbenden Azofarbstoffen angewendet werden. — Indaminblau ist ll. in W. und A. mit blauvioletter Farbe, l. in Ä. und Bzl. mit roter Farbe. In konz. $H_2SO_4$ l. mit blauer Farbe; durch Natriumacetat u. Tanninreaktif wird der Farbstoff quantitativ ausgefällt. Die Rkk. des Indaminblaues auf der nach dem Färben chromierten und kochend geseiften Faser sind wenig charakteristisch; verd. sd. Essigsäure löst den Farbstoff, sd. W., sd. A., verd. $HNO_3$, sd. Alaunlsg., heiſse $K_2Cr_2O_7$-Lsg., kalte $Fe_2Cl_6$-Lsg., $SnCl_2$ und HCl, NaOH, $NO_2$, verd. Soda-, Seifenlsg., Chlorkalklsg von 1° Bé. und Disulfit von 20° Bé. verändern die Farbe wenig oder überhaupt nicht. Vf. giebt zum Schlusse noch Färbeverfahren mittels Tannin und direktes Färbeverfahren auf ungebleichter Baumwolle an. (ChZ. 14. 375—76.) Hbrm.

**Peter Lochtin**, *Über das Türkischrotöl und über die saure Seife.* Nach allen bekannten Vorschriften zur Darst. des Türkischrotöles soll die $H_2SO_4$ zu dem Öle sehr langsam, unter Abkühlung und unter beständigem Umrühren zugesetzt werden, damit Wärmeentbindung und starke Entwickelung von $SO_2$ vermieden wird. Vf. hat gefunden, daſs beim Vermischen des Ricinusöls mit konz. $H_2SO_4$ (30% vom Ölgewicht) bis 70° $SO_2$ nur aus den Eiweiſskörpern entwickelt wird, während erst bei höherer Temperatur $SO_2$ reduziert wird. Nach den älteren Vorschriften erreichte man vielfach die vollständige Zers. der Glyceride gar nicht u. hielt fälschlicher Weise unzers. Glycerid für einen integrierenden Bestandteil des Türkischrotöles. Vf. nimmt zur „Sulfierung“ im Winter 20—30%, im Sommer 15—20% $H_2SO_4$ vom Ölgewicht; zunächst setzt er 10—18% $H_2SO_4$ während 9 Stunden allmählich zu, läſst 12 Stdn. stehen und fügt darauf während 4 Stdn. den Rest der $H_2SO_4$ zu der Rk.-M. Löst sich 1 Probe (5—10 Tropfen) in einem Probierglas mit dest. W. klar auf, so wird die M. direkt mit dem gleichen Gewicht W. ausgewaschen. Die Temperatur geht bei

dieser Leitung der Bk. nie über 40°. Nach dem Auswaschen wird das saure Öl mit Alkali oder, zur Erhöhung des Fettsäuregehaltes, mit Ricinusölseife neutralisiert. — Die Sulfoverbb. spielen nach Ansicht des Vf. nur eine untergeordnete Rolle, da ein Türkischrotöl mit fast allen wertvollen Eigenschaften auch ohne $H_2SO_4$ dargestellt werden kann. Vf. erhielt ein solches Prod., eine saure Seife, durch Vermischen von Ricinusöl mit 15% NaOH in 15%iger Lsg. Das Gemisch bleibt 24 Stunden in der Kälte stehen, wird dann 1 Stunde zum Sieden erhitzt, darauf mit verd. $H_2SO_4$ vers. und wieder gekocht, bis die abgeschiedenen Fettsäuren oben klar aufschwimmen. Die letzteren werden mit zur Neutralisation ungenügenden Mengen NaOH oder $NH_3$ behandelt, so daſs eine Seife entsteht, die im Vergleich zur Neutralseife nur etwa $^1/_4$ Alkali enthält. Die mit der sauren Seife erzielten Nuancen waren satter und schöner als die mit gewöhnlichem Türkischrotöl erhaltenen. Wegen des stärkeren Schäumens müssen indes die Geschwindigkeit und die Temperatur der Passage des Stoffes entsprechend geändert werden. In dem aus gewöhnlichem Türkischrotöl in der Färberei vorbereiteten alk. Ölbade sind auch saure Seifen vorhanden.

Zur Darst. eines allezeit gleichmäſsigen Türkischrotlackes fordert Vf., daſs die 4 Bestandteile: Alizarin, Fettsäuren, $Al_2O_3$ und Kalk in reinem Zustande aufgetragen werden.

Vf. hat auch die freien Fettsäuren aus Olein, Leinöl, Hanföl, Olivenöl etc. durch eine zur Neutralisation ungenügende Menge Alkali in ein dem Türkischrotöl ähnliches Prod. überzuführen versucht, aber ohne guten Erfolg, weil sich Klumpen und keine Emulsionen bilden. — Aus den Unterss. ergeben sich folgende praktische Folgerungen: Die Sulfoverbb. im Türkischrotöl sind von geringerer Bedeutung, aber sie machen das Öl dünnflüssiger und weniger schäumend u. verhindern die Bildung eines schädlichen Alkalializarates. Ricinusöl bleibt wegen der leichten Verseifbarkeit und Zersetzbarkeit durch $H_2SO_4$ und der leichten Löslichkeit der sauren und neutralen Seife das wertvollste Ausgangsmaterial. Die gröſste Sorgfalt ist auf vollständige Zers. des Glycerides unter Glycerinausscheidung und Hydratisierung der Fettsäuren zu verwenden. (D. 275. 394—603. Alexandrowo [Rufsland].) HEFELMANN.

**Frederick Abel**, *Rauchlose Explosivstoffe.* Vf. hat in einem Vortrage die allmähliche Entwickelung dieser Art von Explosivstoffen besprochen. Unsere gegenwärtige Quelle behandelt zunächst das gewöhnliche Pulver in seiner ursprünglichen gekörnten Form bis zur Herstellung des braunen prismatischen Pulvers und schliefst ab mit den Verss. zur Herstellung des Ammoniumnitratpulvers. Die Fortsetzung des Vortrages wird dann der Besprechung der neuesten rauchlosen Pulvermischungen gewidmet sein. (ChN. 61. 142—44. 21/3.) SACHSSE.

**R. W. Moore**, *Analyse von Fischölen.* Die untersuchten Öle gelangen als Porpoise jaw- und Blackfish jaw-oils in den Handel. Sie werden aus dem Meerschwein- oder Braunfisch und dem schwarzen Delphin gewonnen, indem man aus dem im Kopfe und Kiefer enthaltenen weichen Fette das Öl ausschwitzen läfst, letzteres der Kälte aussetzt und den flüssig gebliebenen Anteil abzieht. Das erhaltene Öl ist sorgfältig abgeschöpft und durchgeseiht strohgelb, dünn, klar und von nicht unangenehmem Geruche. Es dient als Schmieröl und steht sehr hoch im Preise. Vf. hat drei Sorten (I, II, III) Porpoise jawoil, eine Sorte (IV) Blackfish jawoil und eine Sorte Blackfish body oil (V) untersucht. Hiervon waren die Sorten I, II und IV abgeschöpft und durchgeseiht. Die Resultate sind:

| | I | II | III | IV | V |
|---|---|---|---|---|---|
| Lösliche Fettsäuren | 17,18% | 21,44% | — % | 21,79% | 2,46% |
| Unl. Fettsäuren | 72,05 „ | 68,41 „ | 96,5 „ | 66,28 „ | 93,07 „ |
| REICHERT's Zahl | 47,77 ccm | 56,00 ccm | 2,08 ccm | 65,92 ccm | 5,60 ccm |
| Gesamtacidität | 17,18% | 20,97% | 1,42% | 24,31% | 2,34% |
| $K_2O$ in mg pro 1 g | 253,7 | 272,3 | 143,9 | 290,0 | 197,3 |
| Jod in g pro 100 g | 49,6 | 30,9 | 76,8 | 32,8 | 99,5. |

Die vollständig gereinigten Öle zeigen also einen abnorm hohen Gehalt an l. oder flüchtigen Fettsäuren und dem entsprechend einen niedrigen Gehalt an unl. Fettsäuren. Sie bilden in dieser Beziehung die bemerkenswerteste Ausnahme von den gewöhnlichen Fetten. Der hohe Gehalt an l. Säuren ist unzweifelhaft auf den Reinigungsprozeſs zurückzuführen, durch den die Glyceride der niederen Fettsäuren in dem Öle konzentriert werden. Dies wird namentlich erwiesen durch Vergleich der Zahlen I, II u. IV mit III. Die flüchtige Säure ist behufs Vergleiches mit anderen Analysen auf Buttersäure und nicht auf Valeriansäure berechnet. (Journ. Amer. Soc. **11**. 155; ChZRep. **14**. 40. 22/2.) SACHSSE.

**Stockmeier**, *Zur Entfernung von Tintenflecken*. Vf. empfiehlt, dieselben mit Wasserstoffsuperoxyd, dem etwas Ammoniak zugesetzt wurde, wiederholt zu betupfen und alsdann am Lichte eintrocknen zu lassen. (Rundschau; Ap-Z. **5**. 121.) HEFELM.

**Ch. Culmann**, *Wallfischleim*. Vf. beschreibt die Verwertung der bei der Thrangewinnung in Port Wladimir auf der Insel Jeretike rückständigen Leimbrühe. Der Thran wird mittels überhitzten Wasserdampfes abgeschieden, während die Leimbrühe in den Kesseln zurückbleibt. Die nach nicht näher angegebenen Verfahren bereitete Gelatine stellt nach dem Trocknen auf Netzen ein Prod. dar, welches in Bezug auf Klebkraft, Farbe und sonstige Eigenschaften befriedigend war. Da das Austrocknen der Gelatine an Ort und Stelle nicht angängig ist, so erscheint der Wallfischleim vorläufig in Gestalt einer dichten Gallerte, welche mit Konservierungsmitteln versetzt und in Blechbüchsen verpackt worden ist, im Handel. In dieser Form hält sich der Leim gut, sogar in den offenen Blechbüchsen, und schmilzt im heiſsen Wasserbade, ohne daſs es nötig wäre, ihn zuvor in kaltem W. aufquellen zu lassen. Um hellbraune, durchsichtige, geruchlose Leimtafeln aus dieser Gallerte herzustellen, genügt nach dem Zerschneiden achttägiges Trocknen auf Netzen bei 15—20°. Die vom Vf. untersuchte Gelatine stellte eine sehr dichte, hellbraune M. von ziemlich intensivem Fischgeruche dar, die bei 80° anfing zu schmelzen. In der wss. Lg. erzeugten $C_2H_4O_2$, Alaun, Bleiacetat, $CuSO_4$ nur Spuren eines Nd., dagegen bewirkten Tannin, $HgCl_2$ und Chlorwasser eine flockige Ausscheidung. Aus diesen für Glutin charakteristischen Rkk. folgert Vf., daſs der Wallfischleim hauptsächlich aus Glutinleim besteht. Die Probe war frei von Zn und Cu und enthielt 41,65% $H_2O$ und 1,85% Asche. Die mechanische Prüfung, nach der Methode der Artilleriewerkstatt zu Spandau ausgeführt, ergab für Hirnflächen von 16 qcm aus weichem und hartem Holze die Durchschnittsbelastung von 88,5 kg (70 kg genügen für eine brauchbare Leimsorte). Mit Wallfischleim zusammengefügte Längaflächen lassen sich überhaupt nicht mehr an der Fuge trennen, sondern brechen daneben ab. Im nächsten Jahre wird der Wallfischleim wahrscheinlich schon in Gestalt trockner Leimtafeln auf dem Markte erscheinen. (ZAng. 1890. 104. [23/1.] Hamburg.) HEFELMANN.

## Patente.

**Badische Anilin- u. Sodafabrik**, Ludwigshafen a. Rh. *Darstellung von Disazofarbstoffen durch paarweise Kombination von Amidoazoverbindungen*. Acetyl-p-phenylendiamin wird nach dem Diazotieren mit Naphtionsäure kombiniert und aus der so entstandenen Verbindung durch Kochen mit Natronlauge die Acetylgruppe abgespalten. Die beim Erkalten auskrystallisierende p-Amidobenzol-azonaphtionsäure wird nun nach dem Verfahren des Hauptpatentes mit Phosgen zu einem Azoderivat des symmetrischen Diphenylharnstoffes kombiniert. Der erhaltene Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle im kochenden Seifenbade fleischfarben bis orangebraun. (Pbl. **11**. 323. DRP. 50 852. 20/8. 89. — Zus.-Pat. zu 46 737. 31/8. 88. — **89**. I. 711.)

Schluſs der Redaktion: den 15. April 1890.

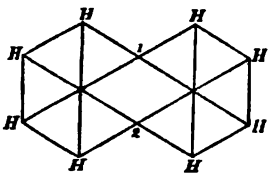
# Chemisches Central-Blatt.

1890 Band I. No. 19. 7. Mai.


# Übersichten.

## Organische Chemie.

**Über die Konstitution des Benzols,** *Berichtigung und Schluſs* v. S. 623. In unserer Übersicht über die Konstitution des Benzols wurde auf S. 561 die der CLAUS'schen Diagonalformel des Benzols entsprechende symmetrische Formel des Naphtalins:



als die LAUBENHEIMER'sche bezeichnet, weil dieselbe sich in dessen Lehrbuche: Grundzüge der organischen Chemie vom Jahre 1884 S. 414 findet. LAUBENHEIMER stellt dieselbe gelegentlich der Besprechung des Diagonalschemas auf und sagt, daſs dieses die obige Naphtalinformel zulasse, ohne auf einen früheren Ursprung der letzteren zu verweisen, oder irgend welche Kritik daran zu knüpfen. Wir werden nun aber von Hrn. Prof. C. WILLGERODT darauf aufmerksam gemacht, daſs das fragliche Schema von ihm bereits früher aufgestellt worden ist, und konstatieren auf dessen Wunsch gern folgendes:

Zum ersten Male findet sich das Schema in einer Dissertation von LUDWIG SPRUCK: „Beiträge zur Kenntnis einiger Naphtalinderivate, Freiburg i. B. 1882", eine Unters., die auf Veranlassung von AD. CLAUS in dessen Laboratorium unter seiner und C. WILLGERODT's Leitung ausgeführt worden ist; die obige Naphtalinformel wird daselbst (S. 9 und 10) als von letzterem herrührend bezeichnet. Im darauf folgenden Jahre 1883 hat sie W. selbst in einer Arbeit: „Beiträge zur Kenntnis der Oxyanthrachinone" (ChZ. **7**. 953) als „symmetrische WILLGERODT'sche Formel, die im Sinne der CLAUS'schen Benzolformel gegeben wurde", veröffentlicht.

Beide Arbeiten haben weder im Jahresberichte, noch in den Referaten der Berichte, noch im Centralblatte Aufnahme gefunden, und hierdurch erklärt es sich wohl, daſs die Sache bis jetzt nicht nur von uns, sondern auch von anderen übersehen worden ist. Finden wir doch im neuesten Hefte der Annalen (A. **257**. 49 vom 1. März 1890) von BAMBERGER in seiner Arbeit: „Beiträge zur Theorie sechsgliedriger Ringsysteme" in einer Anmerkung erwähnt, daſs er durch A. v. BAEYER auf die fragliche Formel als „von LAUBENHEIMER angegeben" aufmerksam gemacht worden sei. Auch von J. THOMSEN wurde die gedachte Formel 1886 als neu bezeichnet (B. **19**. 2949), während CLAUS diesen Irrtum 1887 (B. **20**. 1425) berichtigte.

## Anorganische Chemie.

**A. A. Breneman,** *Einige Vorlesungsversuche.* Um die *Dissociation der Seife* im W. zu zeigen, schichtet man eine mit Phenolphtaleïn versetzte neutrale alkoh. Seifenlsg. über W., welches ebenfalls etwas Phenolphtaleïn enthält. Es bildet sich an der Grenze beider Fll. ein roter Ring, wegen Einw. des durch Dissociation freigewordenen Alkalis auf das Phenolphtaleïn. — Auf der gröſseren Löslichkeit von

$NH_3$ als von HCl in W. beruht ein Nachweis der *Dissociation von Salmiakdämpfen*, indem man in das Gefäfs, in dem Salmiak sublimiert wird, einen feuchten, mit rotem Lackmuspapier umwundenen Glasstab steckt. Das Papier wird blau, hält man es noch feucht über die Öffnung des Sublimiergefäfses, so wird es wieder rot. — *Seifenblasen*, die man für manche Versuche mit Gasen gebraucht, werden besser sichtbar, wenn man das Gas erst durch $HNO_3$ u. dann durch $NH_3$ enthaltendes Seifenwasser gehen läfst; es bildet sich eine geringe Menge Ammonnitrat, welches die Haut undurchsichtig macht. (JAm. **12**; ChN. **61**. 151.) BODLÄNDER.

**Julius Elster** und **Hans Geitel**, *Über Ozonbildung an glühenden Platinflächen und das elektrische Leitungsvermögen der durch Phosphor ozonisierten Luft.* Hält man über eine Hohlkugel aus Platinblech, welche durch die im Innern derselben erfolgende Verbrennung von Luft und Benzindampf bis zu heller Gelbglut erhitzt werden kann, eine mit verd. Jodkaliumkleister befeuchtete Porzellanschale, so tritt alsbald eine wenn auch nur schwache Ozonreaktion ein. Einwurfsfreier läfst sich die Ozonisierung der Luft durch glühendes Platin noch in der Weise zeigen, dafs man einen von Staub durch einen Baumwollefilter befreiten Luftstrom durch ein Glasrohr streichen läfst, in dessen Innern ein Platindraht durch einen galvanischen Strom glühend erhalten wird; dann läfst sich die austretende Luft sogar schon direkt durch den Geruchsinn als ozonisiert erkennen (vgl. übrigens **88**. 1077). Lebhafte Luftströmung scheint also der Ozonbildung günstig zu sein.

Nach früheren Verss. der Vff. u. anderer ist die Luft in der Nähe von Flammen und glühenden Körpern elektrisch leitend; dafs in ersterem Falle die Luft ozonisiert wird, war schon früher bekannt, und die eben beschriebenen Verss. lehren, dafs im zweiten Falle das Gleiche geschieht. Die Vff. haben nun, durch diese Analogien geleitet, einen bekanntlich stark ozonbildenden Vorgang, die Oxydation des Phosphors an feuchter Luft, auf seine elektrischen Begleiterscheinungen untersucht. Verbindet man einen von einem feuchten Phosphorcylinder umkleideten Metalldraht mit einem geladenen Elektroskop, so verliert es alsbald seine Ladung; bringt man einen elektrisierten Körper in die Nähe der Phosphorstange, so zeigt das Elektroskop alsbald eine gleichnamige elektrische Ladung an, so dafs sich also das Phosphorstück ähnlich wie eine Flamme verhält. Unipolares Leitungsvermögen, wie es die mit glühenden Körpern zusammengetroffenen Gase aufweisen, liefs sich dagegen bei der durch Berührung mit Phosphor leitend gewordenen Luft nicht nachweisen. Anwesenheit von Spuren Terpentinöl, welche bekanntlich die Oxydation, Ozonentwickelung u. Nebelbildung des Phosphors unterdrücken, machen auch das elektrische Leitungsvermögen der umgebenden Luft verschwinden, doch scheint, wie Vff. aus einigen nach dieser Richtung hin angestellten Verss. schliefsen, die am feuchten Phosphor auftretende Nebelbildung zu dem Leitungsvermögen der umgebenden Luft keinen merklichen Beitrag zu liefern. Ob die Ozonbildung Ursache oder nur Begleiterscheinung der Elektrizitätaleitung bildet, bleibt noch fraglich; jedenfalls behielt ein von stark ozonhaltigem Sauerstoff, dargestellt durch Elektrolyse abgekühlter verdünnter Schwefelsäure, umspülter Platindraht eine ihm mitgeteilte elektrische Ladung bei, und genügt demnach die Ggw. von fertig gebildetem Ozon allein noch nicht, um die Luft leitend zu machen. (W. **39**. 321—31. 15/3. [Dez. 89.] Wolfenbüttel.) NERNST.

**Bertram Blount**, *Der Entzündungspunkt des Schwefels.* Des Vf. frühere Angaben (**90**. I. 706) stimmen mit dem von HILL (**90**. I. 706) erhaltenen Resultat nicht überein; Vf. wiederholte den von HILL mitgeteilten Vers. und bestimmte die Verbrennungstemperatur des Schwefels zu 261°, also nicht sehr abweichend von dem von HILL angegebenen Werte 248°. Des letzteren Versuchsanordnung hält Vf. für richtiger als seine frühere. (ChN. **61**. 153—54.) BODLÄNDER.

**Maquenne**, *Reduktion von schwefliger Säure durch niedere Säuren des Phosphors.* Der totalen Reduktion geht die Bildung einer merkbaren Menge von *Hydroschwefl*ig-

*säure* voraus. Die Rk., langsam mit phosphoriger Säure, tritt mit unterphosphoriger Säure beinahe augenblicklich ein, sobald man deren Lsg. mit der Lsg. von schwefliger Säure mischt. (BPar. [3.] **3**. 401. [7/3.*].) SACHSSE.

**Berthelot**, *Über die Kondensation des Kohlenoxyds und die Durchdringlichkeit des Glases für Wasser.* Vf. wendet sich gegen die Deutung, welche SCHÜTZENBERGER den Resultaten seiner kürzlich beschriebenen (**90**. I. 1791) Verss. gegeben hat. Er erklärt, in welcher Weise der geringe Wassergehalt des von SCHÜTZENBERGER beschriebenen Prod. entstanden sein kann, ohne daſs man zu der von diesem gegebenen Erklärung greifen müſste. Die Bildung von Kondensationsprodd. aus dem Kohlenoxyd ist übrigens in mehrfacher Beziehung interessant. Aus der vorübergehenden Entstehung eines solchen Prod. erklärt sich die merkwürdige Rk., nach welcher das CO Spuren von $CO_2$ und einen leichten Anflug von C nicht allein durch Dissociation bei Weiſsglut, sondern auch bei Dunkelrotglut giebt. Der Beginn einer Veränderung bei niedriger Temperatur steht im Gegensatz mit der groſsen Beständigkeit des CO bei höherer Temperatur. Da die Veränderung des CO bei Dunkelrotglut keiner exceptionellen Variation in den spezifischen Wärmen bei niederer Temperatur entspricht, so kann sie nur durch die Bildung kleiner Mengen von kondensierten Verbb. erklärt werden, die nur unter der Rotglut bestehen können, und die sich dann weiter zers. Vf. hat in der That positive Anzeichen von der Existenz solcher Verbb. nicht allein unter dem Einflusse des elektrischen Funkens, sondern auch durch Wärme allein erhalten. (Cr. **110**. 609—12. [24/3.*].) SACHSSE.

**P. Schützenberger**, *Kondensation von Kohlenoxyd.* Vf. hat behauptet (**90**. I. 1791), daſs zur Kondensation von CO unter dem Einflusse elektrischer Effluvien, die Ggw. einer Spur von W. notwendig sei, u. er hat ebendaselbst die Meinung ausgesprochen, daſs der elektrische Strom im stande sei, W. durch Glas hindurchzutransportieren. BERTHELOT hat kurz darauf (s. o.) dieser Deutung, welche Verf. seinen Verss. gegeben hat, widersprochen, und Vf. wendet sich nunmehr gegen BERTHELOT, indem er durch neuere Verss. die Richtigkeit seiner ursprünglichen Auffassung darzuthun sucht. (Cr. **110**. 681—84. [31/3.*].) SACHSSE.

**Berthelot**, *Bemerkungen zu dem Obigen.* Vf. bespricht verschiedene Möglichkeiten, durch welche trotz der angewandten Maſsregeln doch Spuren von W. in die Apparate von SCHÜTZENBERGER hineingekommen sein können, ohne zu einer komplizierten Hypothese Zuflucht nehmen zu müssen. (Cr. **110**. 684—85. [31/3.*].) SACHSSE.

**J. Moutier**, *Verbindungen der Alkalimetalle mit Ammoniak.* JOANNIS hat gezeigt (**89**. I. 155), daſs Na mit $NH_3$ eine feste Verb. bildet, welche in flüssigem $NH_3$ l. ist. Bei der Temperatur des schm. Eises hat das über einer gesättigten Lsg. befindliche $NH_3$ eine Tension, welcher der Dissociationstension des Natriumammoniums bei derselben Temperatur gleich ist. ROOZEBOOM hat (**90**. I. 667) hiervon eine Erklärung gegeben, nach welcher die Gleichheit der beiden Tensionen des Ammoniakgases eine besondere Erscheinung sein soll, welche sich nur bei einer bestimmten Temperatur zeigt. Dieser Schluſs steht mit den Beobachtungen nicht im Einklange, denn JOANNIS hat gezeigt, daſs die Gleichheit der Tensionen des gasförmigen Ammoniaks nicht nur bei 0°, sondern auch bei −10° und bei +30°, also in einer beträchtlichen Ausdehnung der Temperaturskala stattfindet. Vf. zeigt nun, daſs die Dissociationstension des Natriumammoniums bei irgend einer Temperatur gleich ist der Tension des gasförmigen Ammoniaks, welches durch eine gesättigte Lsg. des Natriumammoniums bei derselben Temperatur geliefert wird. (Cr. **110**. 518—20. [10/3.*].) S.

**A. Gorgeu**, *Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Manganoxyde.* Mangansuperoxydhydrat zers. augenblicklich das Superoxyd und reduziert sich dabei selbst. In einem Mittel, welches Manganoxydul nicht l. kann, entsteht dabei $MnO_2 2MnO$, in einer Fl., welche l. wirkend, also bei Ggw. einer Säure oder von Chlorammonium,

entsteht MnO. Manganoxydul, welches bei Ggw. von Wasserstoffsuperoxyd durch Kali oder Ammoniak gefällt wird, giebt $MnO_2MnO$. (BPar. [3.] **3**. 402. [7/3.*].) S.

**J. Formánek**, *Über das Uranylchromat und einige seiner Doppelsalze.* In Fortsetzung der A. Wiesner'schen Arbeit (Jahresber. f. Chemie 1882. 332), nach welcher beim Vermischen von Uransalzen mit Kaliumchromat nicht, wie Berzelius angab, Uranylchromat, sondern eine Doppelverb. desselben mit Kaliumchromat entsteht, erhielt Vf. folgende Resultate. 1. Bei Zusatz (tropfenweise) normaler Kaliumchromatlsg. zu Uranylnitratlsg. entsteht ein gelber Nd., der sich im Überschufs des Uranylsalzes löst; letztere Lsg. bleibt auch beim Erwärmen klar. 2. Bei Zusatz eines Überschusses normalen Kaliumchromats zu Uranylsalzlsg. entsteht ein im Überschufs des Fällungsmittels unl. gelber Nd. 3. Bei Zusatz von Uranylsalzlsg. zu normaler Kaliumchromatlsg. bleibt die Lsg. klar, solange noch ein Überschufs von Kaliumchromat vorhanden ist; beim Kochen scheidet sich aus der Lsg. ein gelber Nd. — ein Gemenge von Kaliumuranat mit Uranylkaliumchromat — aus. 4. Wie Kaliumchromat verhält sich auch Ammoniumchromat, nur dafs der aus der Lsg. des Uranylsalzes mit Ammoniumchromat ausgeschiedene Nd. sich auch im Überschufs desselben löst. 5. Natriumchromat bewirkt keinen Nd. 6. Dichromate der Alkalien fällen Uranylsalze überhaupt nicht. — Gewonnene Verbb.: a. *Uranylkaliumchromat*, $K_2CrO_4.2UO_2CrO_4.6H_2O$ (gelbe, monosymmetrische, säulenförmige Krystalle), erhalten sowohl aus 1 Mol. $K_2CrO_4$ und 2 Mol. $UO_2(NO_3)_2 6H_2O$, als auch aus Chromsäure und überschüssigem Kaliumuranat, zersetzt sich beim Kochen mit W. in alkaliärmeres Uranylkaliumchromat; b. *Uranylammoniumchromat* $(NH_4)_2CrO_4.2UO_2CrO_4.6H_2O$ (gelbe tafelförmige Krystalle vom Habitus des Kaliumsalzes); manchmal entstand auch die Verb. mit 3 Mol. $H_2O$ (orangerot); c. *Uranylnatriumchromat*, $Na_2CrO_4.2UO_2CrO_4.10H_2O$ (gelbe Kryställchen), aus Chromsäurelsg. und überschüssigem Natriumuranat; d. *Uranylchromat*, $(UO_2CrO_4)_2 11H_2O$ (goldgelbe Nadeln), aus konz. Chromsäurelsg. und überschüssigem Uranylhydroxyd, fällt Silber-, Blei-, Quecksilberoxydul- und Wismutlsg., so z. B. Silbernitrat als $2Ag_2CrO_4.UO_2CrO_4$ (zinnoberrote Flocken), welcher Nd. gegen Licht besonders empfindlich ist (Bildung von braunrotem Silberchromat $Ag_2CrO_4$). Hinsichtlich der quantitativen Analyse erhielt Vf. die besten Resultate bei Anwendung der ersten Gibbs'schen Methode — Fällung der Chromsäure mit Mercuronitrat —, wenn gleichzeitig Chrom, Uran und Alkalien bestimmt werden sollten, während bei Trennung von nur Chrom und Uran die zweite Gibbs'sche Methode — Fällung mit Ätznatron, Lösen des Nd. in Salzsäure und Bestimmung des Urans nach irgend einer bekannten Methode — angewendet wurde. — Schliefslich sei erwähnt, dafs Uranylsalze bei Gegenwart von Mercurosalzen durch Schwefelwasserstoff zu Uranosalzen reduziert werden. So werden durch Quecksilberchlorür und Schwefelwasserstoff auch Wolframate (Blaufärbung), Titansäurelsg. (Violettfärbung), Vanadatlsg. (Blaufärbung) etc. reduziert. (A. **257**. 102—16. 1/3. [6/1.] Prag, anorgan. Lab. d. böhm. techn. Hochsch.) Wachter.

**B. Schultze**, *Die Fällbarkeit des Zinns aus seinen sauren Lösungen durch metallisches Eisen* (vergl. die Patentbeschreibung **90**. I. 783). Die Rk. erfolgt nur in völlig neutraler und nur Oxydule enthaltender Lsg. Die Rk. der Zinnlsg. mit dem Gemische von Weifsblechschnitzeln und angerosteten Eisenschnitzeln erfolgt nach:

1. $2Fe(OH)_3 + SnSO_4 + 3H_2SO_4 = 2FeSO_4 + Sn(SO_4)_2 + 6H_2O$
2. $Sn(SO_4)_2 + Sn = 2SnSO_4$.

Das Eisenhydroxyd wirkt nur so lange oxydierend, als die Lsg. freie Säure enthält. (B. **23**. 974—76. 14/4. [29/3.] Trotha.) Wagner.

**J. Fogh**, *Einwirkung von Natriumhyposulfit auf Silbersalze.* Dieselbe ist mit einer beträchtlichen Wärmeentwickelung (23 Cal. bei 15°, wenn 1 Äq. jeden Salzes in 2 l W. gelöst ist) verbunden und vollzieht sich in etwa 5 Minuten nach: $AgNO_3 + NaS_2O_3 = NaNO_3 + AgS + SO_3$. Nach der Theorie würde diese Rk. 22,6 Cal.

entwickeln. Man muſs bei dieser Rk. zwei Phasen annehmen: 1. die Bildung von Natriumnitrat und von Silberhyposulfit, 2. die Zers. des letzteren in AgS und $SO_3$. Die erste Zers. entwickelt 2,6, die letztere 20 Cal. Die Gröſse dieses thermischen Effekts erklärt, warum sich das Silberhyposulfit vollständig und alsbald nach seiner Bildung ohne Beihilfe einer fremden Energie zers.

Das Ag-Hyposulfit verliert diese charakteristische Eigenschaft durch Verb. mit Alkalihyposulfiten. Diese Verb. ist selbst von so beträchtlicher Wärmeentwickelung begleitet, daſs die daraus entstehenden Doppelsalze vollkommen beständig sind und selbst der Wirkung des sd. W. widerstehen. Die Bildungswärme des Doppelsalzes von Na- und Ag-Hyposulfit, beide gelöst, entspricht 17,4 Cal. Mit Hilfe dieser Angabe kann man sich von der Einw. des Na-Hyposulfits auf Silberhaloidsalze Rechenschaft ablegen. Die Zersetzung des AgCl nach der Gleichung: $AgCl + NaS_2O_3 = NaCl + AgS_2O_3$ würde nicht von selbst erfolgen können, weil sie mit einer Absorption von 13 Cal. begleitet ist. Da indes diese Wärmemenge mehr als aufgewogen wird durch die 17,4 Cal., welche die Wiederauflsg. des Ag-Hyposulfits in einem Überschusse von Na-Hyposulfit entwickelt, so geht daraus hervor, daſs das letztere Salz das AgCl l. muſs unter einer Entwickelung von 4,4 Cal., wie durch den Vers. bestätigt wurde. Eine ähnliche Betrachtung zeigt, daſs auch AgBr in Na-Hyposulfit sich l. muſs, während dies für AgJ nicht der Fall ist. (Cr. **110**. 709—11. [31/3.*].) S.

**Alex. Classen**, *Bestimmung des Atomgewichtes des Wismuts*. Die physikalischen Eigenschaften des Wismuts sind von verschiedenen Beobachtern sehr verschieden gefunden, was offenbar in der Unreinheit des Wismuts seinen Grund hat. Bei Verss. VAN AUBEL's im Aachener physikal. Laboratorium über die elektrische Leitung des Wismuts ergaben sich starke Unterschiede bei Wismut verschiedener Herkunft. Die chemische und spektralanalytische Prüfung, für letztere wurde das Spektrum durch Überspringen von Funken, welche mit Hilfe einer groſsen Induktionsrolle und eingeschaltenen Leydener Flasche erzeugt waren, gewonnen, ergab Cu, Fe etc., besonders Pb, aber nie As und Sb.

Reines Wismut war weder aus käuflichem Metall, noch aus reinstem Wismutnitrat zu gewinnen, trotzdem nach Überführung in $BiCl_3$ sechzehnmal unter jedesmaligem Auswaschen als BiOCl, und dann noch dreimal mit $NH_3$ und $(NH_4)_2CO_3$ gefällt wurde. Stets war das schlieſslich mit KCN reduzierte Metall bleihaltig. Bleifrei wurde das Metall erst, als es in $HNO_3$ gelöst und durch einen Akkumulatorenstrom (**88**. 1588) abgeschieden wurde. Batterie- oder Maschinenstrom ist nicht brauchbar, als positive Elektrode diente eine Pt-Schale, welche auf dem Boden des Becherglases durch eine Elektrode von gewöhnlicher Form festgehalten wurde, als negative Elektrode war eine kegelförmige besonders geeignet. Blei schied sich als wismuthaltiges $PbO_2$ an der positiven Elektrode aus. Das Wismut wurde mit A. gewaschen, mit KCN geschmolzen und auf der Drehbank poliert. Der elektrische Leitungswiderstand bei $0°$: $R_0$ u. der Temperaturkoeffizient: K ($R_t = R_0 [1 + Kt]$) waren:

| | $R_0$ | K |
|---|---|---|
| Bi langsam erkaltet | $10^3 \times 107{,}99$ | t.0,00429 |
| Bi gehärtet | $10^3 \times 108{,}69$ | 0,00422. |

Die bisherigen Werte schwanken von $10^3.82{,}36$ bis $10^3 . 208{,}33$. F. und D. des reinen Wismuts sind 264° und 9,7474, reines *Wismutoxyd* hat D. 9,0444.

Vf. bespricht alsdann die bisherigen Atomgewichtsbestimmungen für Wismut, als sicherstes Verfahren erscheint die Überführung des Metalles in Oxyd. Das Metall — zwischen 20 und 36 g — wurde in eine Platinschale von 90 mm, diese in eine solche von 120 mm gebracht und erstere mit einer Schale von 92 mm Durchmesser zugedeckt. Die Auflösung geschah durch verd. $HNO_3$ im Dampfbade, die Lsg. wurde möglichst bei Luftabschluſs verdampft, der Rückstand zunächst 24—48 Stdn. bei 90

bis 100°, dann langsam steigend bis 250° und schliefslich bis zum Schmelzen des Oxydes erhitzt. Die $HNO_3$ war zuerst aus böhmischer Glasretorte, dann nach dem Verdünnen mit $^1/_3$ Vol. W. aus einer Platinretorte destilliert. Letztere darf nicht mit Gold gelötet sein, da dies sonst extrahiert wird, Fe kann man aus dem Pt durch wochenlanges Extrahieren mit wiederholt erneuter, konz. HCl entfernen. Vf. bemerkt hierbei, dafs auch das natürliche krystallisierte Platin Eisen enthält, und zwar fand er in einer Probe 11,78%. Als Atomgewicht des Wismuts findet Vf., auf den leeren Raum berechnet, als Mittel von neun Verss.: 208,902 35 und als aus der Summe der Einzelverss. berechneten Wert 208,898 30, und zwar beides bezogen auf O = 16. Die Differenz zwischen den extremsten Einzelwerten 209,067 26 und 208,796 93 beträgt rund 0,27, also etwa 1‰. (B. **23**. 938—48. 14/4. [19/3.] Aachen. Anorg. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

## Organische Chemie.

**Meslans**, *Darstellung und Eigenschaften des Fluoroforms.* Der kurzen Notiz, welche Vf. bereits über diesen Gegenstand gegeben hat (**90**. I. 749), folgt jetzt eine ausführlichere Darst., der wir noch folgendes entnehmen. Fluorsilber reagiert auf Jodoform in der Kälte, aber die Rk. ist verschieden, je nachdem man beide Substanzen für sich oder mit Chlf. vermischt anwendet. Schüttelt man ein Gemisch äquiv. Mengen von Jodoform mit AgF, oder erwärmt man leicht, so verflüssigt sich die M. unter bedeutender Wärmeentwickelung, wobei reichlich Gas entwickelt wird. Joddämpfe erscheinen, und eine gefärbte Fl. übergeht. Mäfsigt man die Rk. durch Abkühlung, so kann man ein farbloses Gas aufsammeln, welches ein Fluorojodoform ist, dessen Unters. noch fortgesetzt wird. Setzt man dem Gemenge von AgF und Jodoform Chlf. zu, so erhält man ein jodfreies Gas. Man mischt in einem mit Eiswasser umgebenen Ballon 2 Tle. Jodoform mit 2 Tln. AgF und 1 Tl. Chlf. Der Ballon ist mit einer auf — 23° abgekühlten Bleischlange verbunden, die in eine U-förmige, mit AgF gefüllte und auf 100° erwärmte Röhre übergeht. Erhöht man nach und nach die Temperatur des Bades, in welchem sich der Ballon befindet, so erhält man eine regelmäfsige Gasentwickelung, die in Glasflaschen über Hg aufgefangen werden kann. Der Geruch dieses Gases, das noch von etwas Chlf.-Dämpfen und CO befreit werden mufs, ist angenehm und erinnert an Chlf. Das Gas brennt schwer mit blauer Flamme, wobei HF entsteht. DD. 2,445 (Ber. 2,44), bei + 20° unter 40 Atmosphären flüssig, nach stärkerem Drucke fest werdend. Beim Erhitzen mit alkoh. Kali auf 160° im geschlossenen Rohre entsteht Fluorkalium und ameisensaures Kali. (Cr. **110**. 717—19. [31/3.*].) SACHSE.

**P. Melikoff und P. Petrenko-Kritschenko**, *Über einige Derivate der Angelicasäure und Tiglinsäure.* Da die Angelicasäure bei Einw. einiger Reagenzien, z. B. von Mineralsäuren, in Tiglinsäure umgewandelt wird, sollte man erwarten, dafs dieser Übergang entweder ganz oder teilweise auch mittels Unterchlorigsäure bewirkt würde. Im ersten Falle müfsten die gebildeten Chloroxysäuren mit den bei gleicher Rk. aus der Tiglinsäure entstehenden identisch sein; im zweiten Falle müfsten zwei der Angelica- und zwei der Tiglinsäure entsprechende Chloroxysäuren erhalten werden. Bei der Addition von unterchloriger Säure zu der Angelicasäure entstanden nun zwei Chloroxysäuren, nämlich 1. als Hauptprod. Chloroxyvaleriansäure ($\beta$-Chlor-$\alpha$-methyl-$\alpha$-oxybuttersäure) $C_5H_9ClO_3$ (F. 75°, Prismen, ll. in W., Ä., A.), welche ein in W. wl. Zinksalz bildet und mit der aus Tiglinsäure erhaltenen $\beta$-Chloroxysäure identisch ist. 2. $\alpha$-Chlor-$\beta$-oxyvaleriansäure, $C_5H_9ClO_3$ (F. 103°, Quadratprismen), welche ein Derivat der Angelicasäure und mit der aus der Tiglinsäure erhaltenen $\alpha$-Chlor-$\alpha$-methyl-$\beta$-oxybuttersäure (F. 111,5°) isomer ist. Letzteres ergiebt sich aufser aus den Salzen

aus der Verschiedenheit der Glycidsäuren, indem die mittels alkoh. Kali aus der $\alpha$-Chlor-$\alpha$-methyl-$\beta$-oxybuttersäure gewonnene Glycidsäure krystallinisch (F. 62°) ist, während die aus der $\alpha$-Chloroxyvaleriansäure (F. 103°) erhaltene Glycidsäure eine Fl. darstellt. Das ölige Kaliumsalz der letzteren geht unter Addition von Salzsäure in die $\beta$-Chlor-$\alpha$-oxyvaleriansäure (F 92° durchsichtige Platten, l. in W., Ä. und A.) über, welche mit der $\beta$-Chlor-$\alpha$-methyl-$\alpha$-oxybuttersäure aus der Tiglinsäure und mit der $\beta$-Chloroxysäure (F. 75°) (s. o.) isomer ist. Die Bezeichnung der betr. Chloroxysäuren als $\alpha$-Säure (F. 103°) und $\beta$-Säure (F. 92°) gründet sich auf die Eigenschaft der $\beta$-Chloroxysäuren, daſs deren Salze unter Bildung der entsprechenden Aldehyde und Ketone zersetzt werden (**90**. I. 524). Sowohl aus dem Natriumsalz der $\beta$-Chloroxysäure aus der Tiglinsäure, als auch der Chloroxysäure (F. 92°) aus der Angelicasäure wurde dasselbe Äthylmethylketon (K 79°) erhalten, so daſs die Säure (F 92°) eine $\beta$-Chlor-$\alpha$-oxy-, und die Säure (F 103°) eine $\alpha$-Chlor-$\beta$-oxyvaleriansäure ist. Hinsichtlich der Formel der Angelicasäure ist die von WISLICENUS aufgestellte die einzig unbestreitbare. Die Angelicasäure und Isocrotonsäure zeigen in ihrem Verhalten zu der Unterchlorigsäure eine gewisse Übereinstimmung, während die Einw. von HOCl auf andere ungesättigte Säuren mannigfaltig ist, so daſs die Art der Anlagerung von HOCl fast ausschlieſslich von der individuellen Natur der ungesättigten Säure bestimmt ist. In letzterer Beziehung wenden sich Vff. schlieſslich gegen die Ansicht von A. MICHAEL, daſs die Addition von HOCl zu den ungesättigten Säuren der allgemeinen Regel unterliege, daſs das Chlor sich an das am meisten und das Hydroxyl an das am wenigsten positive Kohlenstoffatom anlagere. Hiebei wird z. B. hervorgehoben, daſs die Chlorcitramalsäure, die durch Addition von HOCl zu der Citraconsäure erhalten wird, folgende $\alpha$-Chlor-$\beta$-oxysäure, $CH_3—COH(CO_2H)—CHCl(CO_2H)$, sein muſs, da bei einer anderen Formel ihr Übergang in Chlorcitraconsäure bei der Destillation unverständlich wäre. (A. **257**. 116—132. 1/3. [5/2.] Odessa, Chem. Univ. Lab.) WACHTER.

**E. H. Keiser**, *Über die Synthese der Fumarsäure.* (Vorläufige Mitteilung.) SABANEJEFF (A. **178**. 118) hat gezeigt, daſs beim Leiten von Acetylen über Jod ein Gemisch zweier Dijodide, $C_2H_2J_2$, entsteht, deren eines fest und beständig, deren anderes flüssig und leicht zersetzlich ist. Nach den Anschauungen von WISLICENUS muſs die beständigere Verb. die stereochemische Konstitution $\begin{matrix} J—C—H \\ \| \\ H—C—J \end{matrix}$ haben, die der der Fumarsäure analog ist. Durch 36stündiges Kochen mit Cyankali in alk. Lsg. und darauf folgendes 2stündiges Kochen mit Kalilauge gelang es dem Vf., das feste Dijodid in *Fumarsäure* zu verwandeln. SABANEJEFF hatte bei der nämlichen Operation (A. **216**. 275), aber unter vermutlich zu langem Kochen mit Kalilauge, aus dem festen Dijodid die Säure $C_4H_6O_5$ dargestellt, die vermutlich mit der beim langen Kochen von Fumarsäure mit Kalilauge nach LINNEMANN u. LOYDL (A. **192**. 80) entstehendem sogenannten inaktiven Maleïnsäure identisch ist. (AmCh. **12**. 99—102; Bryn Mawr, Pa.) BODLÄNDER.

**Emil Fischer**, *Reduktion der Säuren der Zuckergruppe II.* (I. **89**. II. 680.) Die Reduktion gelingt nur bei Laktonen, und um so leichter, je beständiger dieselben sind. Deshalb hindert Alkali die Reduktion, deshalb gelingt die Reduktion von Mannonsäure leicht in schwefelsaurer Lsg., die der isomeren Glykonsäure nicht. Alkali verwandelt die Laktone in Salze, in schwefelsaurer Lsg. geht Glykonsäure nicht in das Lakton über. Während bei einfachen Laktonen nie Aldehyd entsteht (Phtalid, Valerolakton), wird aus allen einbasischen Säuren der Zuckergruppe Aldehyd, d. h. Zucker, gebildet, aus den zweibasischen Säuren entstehen bei vorsichtiger Rd. Aldehydsäuren. Man verwendet am besten reine Laktone, sonst die sirupöse, mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzte Lsg. der Säure. Die Menge des $2^1/_2$%ig.

Amalgams wird zweckmäfsig ausprobiert durch Titration kleiner Proben mit FEHLING'scher Lsg., man braucht für 1 Tl. Lakton etwa 10—15 Tle. Amalgam. Zweckmäfsig verwendet man je 10 g Lakton, die man in 30—40 Minuten reduziert, während man durch häufigen Zusatz von verd. $H_2SO_4$ die Lsg. stets sauer erhält, man erhält 40—60% vom Lakton an Zucker, daneben $Na_2SO_4$, das Na-Salz der Oxysäure und etwas vom zugehörigen A. Man übersättigt mit NaOH, filtriert mit etwas Tierkohle, neutralisiert, verdampft zur beginnenden Abscheidung von $Na_2SO_4$ und gießt in 20 Tle. h. A. Der Nd. wird nochmals in wenig h. W. gelöst und mit A. gefällt, event. so oft, bis er FEHLING'sche Lsg. nicht mehr reduziert. Sind die Zucker in A. wenig l., so nimmt man 90%igen. In der alkohol. Lsg. ist dem Zucker noch der mehrwertige A. beigemischt, dessen Abscheidung nach jeweilig besonderem Verfahren erfolgt, dessen Anwesenheit aber für viele Zwecke — Anlagerung von HCN, Darst. der Hydrazone — nichts schadet. Aus dem Nd. der alkohol. Fällung ist der in die Säure übergegangene Teil des Laktons durch $H_2SO_4$ abzuscheiden. Statt der Lakone kann man die Ester verwenden, dies ist bei der kein Lakton bildenden Schleimsäure geschehen.

In physiologischer Beziehung hat die Reduktion insofern Interesse, als sie auch in der Pflanze erfolgen kann. Schon LIEBIG glaubte, daſs in der Pflanze die Säuren zur Bereitung von Zucker und stärkeartiger Substanzen dienten.

Für die Synthese der Zuckerarten ist die Reduktion von gröfster Bedeutung. Jeder Zucker kann nach KILIANI's Methode durch HCN in eine Säure verwandelt werden, die zu einem neuen, ein Atom C mehr enthaltenden Zucker reduziert werden kann. Alle diese neu darzustellenden Körper können unmöglich mit empirischen Namen belegt werden. Der Verfasser schlägt folgende Nomenklatur vor: *Pentose*, *Hexose* (oder auch wie bisher Glykose), *Heptose* etc., für die Zucker, *Pentit*, *Heptit* etc. für die Alkohole. *Heptonsäure*, *Oktonsäure* etc. für die Säuren (der Ausgangszucker wird eventuell vorgesetzt). Für Dextrose schlägt Vf. vor, *Glucose* (nicht Glykose) zu setzen, für Lävulose *Fructose* (von Fruchtzucker), da die mit rechts u. links zusammenhängenden Bezeichnungen zu Irrtümern Veranlassung geben. Mannoheptose ist also beispielsweise der aus Mannose durch Vermittelung der Mannosecarbonsäure gewonnene Zucker mit 7 Atomen C.

Untersucht sind bis jetzt nachstehende Säuren, welche die beigesetzten Reduktionsprodukte liefern. Ausführliche Mitteilungen werden später erfolgen.

Mannonsäuren und Glykonsäure (**90.** I. 640); Galaktonsäure: Galaktose; Mannosecarbonsäure: Mannoheptose, der zugehörige A. identisch mit Perseït (**88.** 1457); Glykosecarbonsäure: Glykoheptose; Galaktosecarbonsäure: Galaheptose; Rhamnosecarbonsäure: Methylhexose; Lävulose(Fructose)carbonsäure und Saccharin geben zwei Zucker mit anormaler Kohlenstoffkette; Carbonsäure des Milchzuckers: $C_{12}H_{24}O_{12}$; Zuckersäure und Schleimsäure liefern Aldehydsäuren, erstere vielleicht Glykuronsäure. (B. **23.** 930—38. 14/4. [24/3.] Würzburg. Univ.-Lab.) WAGNER.

**Henry B. Hill** u. **Louis L. Jackson**, *Über Chlorbrenzschleimsäuren* (**90.** I. 674). Die im ersten Teil der Arbeit erwähnte $\chi$-Dichlorbrenzschleimsäure, F. 197—198°, bildet ein Calcium- und ein Bariumsalz mit je 4 Mol. W.; ihr Äthyläther hat F. 72 bis 73° und $K_{16}$. 122,5°. Mit Brom in wss. Lsg. behandelt, bildet die Säure Chlorfumarsäure. Bei Behandlung mit rauchender $H_2SO_4$ entsteht *Dichlorsulfobrenzschleimsäure*, von der ein saures Bariumsalz der Formel $Ba(C_5HCl_2SO_6)_2$ u. ein neutrales $BaC_5Cl_2SO_6 + 2H_2O$ dargestellt wurden. Bei Erhitzung der $\chi$-Dichlorbrenzschleimsäure mit konz. HCl auf dem Wasserbade findet die Rk. statt: $C_5H_2Cl_2O_3 + H_2O = C_4H_3ClO_2 + CO_2 + HCl$. Der Körper $C_4H_3ClO_2$ hat F. 52—53° und sublimiert schnell bei gewöhnlicher Temperatur.

Zur Darstellung von *Trichlorbrenzschleimsäure* wurde Brenzschleimsäureäthyläther auf 145° erwärmt, und es wurde Chlor dazu geleitet, bis die Gewichtszunahme der

Bildung des Monochlorderivates des Äthers entsprach: dann wurde die Temperatur auf 120° gemindert und weiter bis zum konstanten Gewicht Chlor eingeleitet. Das entstandene Tetrachlorid des Chlorbrenzschleimsäureäthers wurde durch Behandlung mit kalter konz. alkoh. Natronlauge in das Salz der Trichlorbrenzschleimsäure verwandelt. Die Ausbeute an reiner Säure betrug nur 15% der theoretischen. Die Säure $C_5HCl_3O_3$ bildet kleine, bei 172—173° schm. Nadeln; 100 Teile W. von 19,5° l 0,13 Teile, ll. in A. u. Ä., zl. in h., wl. in k. Bzl. Das Barium- und das Calciumsalz haben 4 Tle. W., das Silber- und das Kaliumsalz sind wasserfrei, der Äthyläther hat F. 62—63°, das Amid, $C_5Cl_3O_2NH_2$, schm. bei 160—161°. Die Säure bildet bei Behandlung mit Brom in wss. Lösung das bei 75—76° schm. Trichlorbromfurfuran, $C_4Cl_3BrO$, und Dichlormaleïnsäure nach den Gleichungen:

$$C_5HCl_3O_3 + Br_2 = C_4BrCl_3O + CO_2 + HBr,$$

$$C_5HCl_3O_3 + 2Br_2 + 3H_2O = C_4H_2Cl_2O_4 + CO_2 + HCl + 4HBr.$$

Dichlormaleïnsäure entsteht auch in kleiner Menge bei langer Erhitzung von Trichlorbrenzschleimsäure mit $HNO_3$.

Durch Behandlung von $\beta\gamma$-Dichlorbrenzschleimsäure mit Brom entsteht die bei 185—186° schm. *$\beta\gamma$-Dichlor-$\delta$-brombrenzschleimsäure*, $C_5HCl_2BrO_3$.

Bei Chlorierung von $\beta\gamma$-Dibrombrenzschleimsäureäthyläther und Zers. des Prod. mit alkoh. Natronlauge wird die bei 193—194° schm. *$\beta\gamma$-Dibrom-$\delta$-chlorbrenzschleimsäure* erhalten.

*$\beta\gamma$-Dichlor-$\delta$-nitrobrenzschleimsäure*, F. 189—190°, entsteht durch Sulfonierung der Dichlorsäure und Behandlung der Sulfosäure mit Salpeterschwefelsäure.

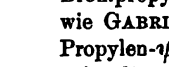
Die $\chi$-Dichlorbrenzschleimsäure hat, da sie bei der Oxydation Chlorfumarsäure giebt, ein Chlor in der $\delta$-Stellung, ist also entweder eine $\gamma\delta$- oder eine geometrische Isomere der $\beta\delta$-Säure. Vff. halten die letztere Ansicht für wahrscheinlicher; es gelang ihnen aber nicht, eine Umwandlung der $\chi$-Säure in die $\beta\delta$-Säure oder umgekehrt zu bewirken, noch einen anderen sicheren Beweis der geometrischen Isomerie zu finden. (AmCh. **12**. 112—30; Haward College.) BODLÄNDER.

**W. Spring** und **E. Tart**, *Dichlorpropionaldehyd*. HARDY hat (**74**. 705) ein Propylbromal, $C_3H_3Br_3O$, kennen gelehrt, dem ein Propylchloral entsprechen mufs. Um dasselbe zu erhalten, behandelten Vff. normalen Propylalkohol mit Chlor, erhielten indes kein Trichlor-, sondern immer nur ein Dichlorderivat des Propionaldehyds. Das durch Waschen mit W., Schütteln mit Calciumcarbonat u. mit konz. Schwefelsäure gereinigte Prod. wurde fraktioniert destilliert. Es geht hierbei zunächst zwischen 47—50° Propylchlorid, $C_3H_7Cl$, dann zwischen 120—150° eine ölige Fl. von stechendem Geruch über, welche sich in zwei Teile scheidet, von welchen der eine zu farblosen Nadeln erstarrt, während der andere flüssig bleibt. Die Krystalle sind in PAe., Chlf., Ä. ll., wl. in A., unl. in W. Ihre Formel ist $C_3H_4Cl_2O$. Das Dichloraldehyd schm. bei 111—112° und bleibt dann auch bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, erstarrt aber beim Hineinwerfen eines Krystalles derselben Substanz. Vff. nehmen an, dafs der krystallinische Körper ein Polymeres $(C_3H_4Cl_2O)_n$ ist, während die durch fraktionierte Destillation erhaltene Fl. $C_3H_4Cl_2O$ ist. Beim Erhitzen unterhalb ihres F. sublimiert die kyrstallinische Verb. langsam. Erhitzt man dieselbe mit frisch gefälltem Silberoxyd auf 150—170°, so bildet sich ein Silberspiegel, und man erhält aufserdem Chlorsilber, Silbercarbonat und essigsaures Silber. Hiernach hat das Dichloraldehyd die Formel $CH_2.CCl_2.COH$ oder *$\alpha\alpha$-Dichlorpropionaldehyd* und ist isomer mit dem $\alpha\beta$-Dichlorpropionaldehyd, $CH_2Cl.CHCl.COH$, welches ARONSTEIN aus Akrolein und Chlor erhalten hat. Zur Kontrolle haben Vff. ihre Verb. mit nascierendem Wasserstoff behandelt und Propylalkohol erhalten. (BPar. [3.] **3**. 402 bis 405.) SACHSSE.

**A. Combes**, *Einwirkung von Acetylaceton auf Sulfurylchlorid*. Man erhält ein Monochloracetylaceton, welches bei 156° sd. Durch Behandlung mit Kaliumacetat

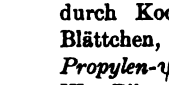
in alkoh. Lsg. erhält man nicht ein Acetin, sondern eine Verb. $C_5H_8O_3$, deren Konstitution sich wahrscheinlich durch $CH_3.CO.CHOH.CO.CH_3$ ausdrücken läfst. Die Verb. reduziert in der Kälte Silbernitrat und alk. Kupferlösung und zers. Carbonate. (BPar. [3.] **3**. 401. [7/3.*].) SACHSSE.

**Philipp Hirsch**, *Zur Kenntnis des β-Brompropylamins.* I. Vf. erhielt aus β-Brompropylaminbromhydrat und Rhodankalium denselben *Propylen-ψ-thioharnstoff* wie GABRIEL aus Allylthioharnstoff (**90**. I. 258). II. Kaliumcyanat liefert analog Propylen-ψ-harnstoff (l. c.). III. $CS_2$ (vergl. l. c.)) bildet (*μ-β*)*Mercaptomethylthiazolin*:



Nadeln aus h. W., F. 82°, Methylester, $C_5H_9NS_2$, Öl, K. 216—218°; Äthylester, $C_6H_{11}NS_2$, fl., K. 228—229°; Propylester, $C_7H_{13}NS_2$, fl., K. 246—248°. IV. $Ba(OH)_2$ führt das Amin in Amidopropylen, $CH_3.CH:CH.NH_2$, über. V. Benzoylchlorid bildet *β-Brompropylbenzamid*, $CH_3.CHBr.CH_2.NH.CO.C_6H_5$, Nadeln aus Bzl., F. 78°, welches durch Kochen mit W. in *β-Oxypropylbenzamid*, $CH_3.CHOH.CH_2.NH.CO.C_6H_5$, Blättchen, F. 93°, umgewandelt wird. VI. Mit Methylsenföl entsteht ein *methylierter Propylen-ψ-thioharnstoff*, $C_5H_{10}N_2S$, Nadeln aus Lg., F. 49—50°, all. besonders in W., Pikrat, $C_{11}H_{13}N_5SO_7$, Nadeln, F. 145°, Platinsalz, $C_{10}H_{22}N_4S_2PtCl_6$, dunkelrote Nadeln aus h. W., F. 143°. Als Nebenprod. entsteht eine Verb. aus je 1 Mol. dieses Harnstoffes und Methylsenföl, $C_7H_{13}N_3S_2$, Säulen aus Methylalkohol, F. 64°. VII. Durch Allylsenföl wird *n-Allylpropylen-ψ-thioharnstoff* gebildet, $C_7H_{12}N_2S$, quadratische Prismen aus Lg., F. 56°; Pikrat, $C_{13}H_{15}N_5SO_8$, Säulen aus h. W., F. 130°. Verb. $C_7H_{12}N_2S + C_3H_5CNS$, Prismen aus wenig Methylalkohol, F. 52°; der Harnstoff entsteht auch aus s-Diallylthioharnstoff durch rauchende Salzsäure (vergl. GABRIEL **90**. I. 258). VIII. Eine isomere Base entsteht aus Propylen-ψ-thioharnstoff und Allyljodid, der *ι-Allylpropylen-ψ-thioharnstoff*, $C_7H_{12}N_2S$, flüssig, Pikrat, $C_{13}H_{15}N_5SO_7$, Prismen aus h. W., F. 126°. (B. **23**. 964—74. 14/4. [26/3.] Berlin. I. Chem. Univ.-Lab.) WAGNER.

**Julius Weifs**, *Über α- und β-Homobetaïn.* Das *α-Homobetaïn*,

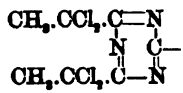


wurde durch Umsetzung von α-Alanin mit Jodmethyl in alk. Lösung dargestellt. Sein Platindoppelsalz $[N(CH_3)_3Cl.C_3H_4.COOH]_2PtCl_4$ bildet orangerote, tafelförmige Krystalle, die nach HOEFINGHOFF dem monoklinen Krystallsysteme angehören, $\ddot{a}:\dot{b}:\dot{c} = 0{,}8100:1:0{,}6214$, $\beta = 74°\,18'\,34''$; Ebene der optischen Axen die Symmetrieebene. Das Golddoppelsalz bildet kleine goldgelbe, glänzende Blättchen. 1—2 cg der α-Homobetaïnsalze waren ohne Einw. auf Frösche. — Das *β-Homobetaïn* wurde durch Einw. von β-Jodpropionsäureäther auf Trimethylamin oder besser durch Einw. der freien Jodpropionsäure auf Trimethylamin bereitet. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$CH_2J.CH_2.COOH + N(CH_3)_3 = CH_2[N(CH_3)_3J].CH_2.COOH.$$

Das Platindoppelsalz bildet orangerote, nach HOEFINGHOFF monokline Krystalle $\ddot{a}:\dot{b}:\dot{c} = 1{,}3484:1:1{,}0659$, $\beta = 88°\,45'\,3''$; Ebene der optischen Axen ⊥ Symmetrieebene. Das Golddoppelsalz, $N(CH_3)_3Cl.CH_2.CH_2.COOH$, bildet goldgelbe Nadeln oder Blättchen, die in Wasser zl. sind. Physiologisch ist das β-Homobetaïn ebenfalls wirkungslos. (Ar. **228**. 186—91; Marburg. Lab. von E. SCHMIDT.) BODLÄNDER.

**Robert Otto**, *Das Molekulargewicht des starren α-Dichlorpropionitrils.* Vf. teilt mit, dafs ihm BECKMANN das Molekulargewicht in Essiglösung für das neben dem flüssigen, entstehende starre *α-Dichlorpropionitril* bestimmt und die Verb. als trimolekular erkannt hat. Dies stimmt zu der früher (**87**. 1107) ausgesprochenen

Auffassung als Hexachlorcyanurtriäthyl,  (B. **23**. 836 bis 37. 14/4. [8/3.] Braunschweig. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

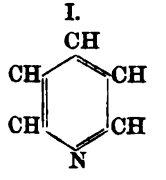
**Richard Anschütz**, *Über die Laktambildung in der Fettreihe und den Nachweis der Gleichheit von Reissert's Pyranilpyroinlakton mit Citraconanil.* Während $\gamma$- und $\delta$-Laktame wie die entsprechenden Laktone sich leicht bilden, sind aliphatische $\beta$-Laktame mit Sicherheit nicht bekannt. Ein solches soll allerdings in REISSERT's Pyranilpyroinlakton und Pyranilpyroinsäure vorliegen, doch hatte Vf. (**89**. I. 576) deren Identität mit Citraconanil und Mesaconilsäure erwiesen. REISSERT hatte gegen diese Beweisführung eingewendet (**89**. II. 746), die Pyranilpyroinsäure sei nicht, wie er selbst bisher angenommen (**88**. 786), identisch mit Mesaconilsäure. Habe deshalb ANSCHÜTZ (**88**. 1030; **89**. I. 91, 160, 579) mit Mesaconilsäure aus Citraconsäure und Anilin und nicht mit Pyranilpyroinsäure aus $\beta$-Anilidobrenzweinsäure gearbeitet, so seien die abweichenden Resultate namentlich bei der Oxydation daraus zu erklären. Vf. hat deshalb das nach REISSERT's Vorschrift gewonnene Pyranilpyroinlakton direkt mit Citraconanil verglichen und beide Verbb. durchaus identisch befunden.

Zur Darst. des Pyranilpyroinlaktons oder Citraconanils aus Anilidobrenzweinsäure destilliert man diese zweckmäßig unter 12 mm Druck. Die Säure krystallisiert übrigens nur bei allmählicher Ausscheidung mit 1 Mol. $H_2O$, sonst mehr oder weniger wasserfrei. (B. **23**. 887—96. 14/4. [15/3.] Bonn. Univ.-Lab.) WAGNER.

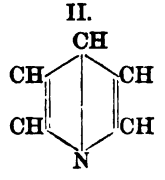
**A. Ladenburg**, *Über Benzolformeln.* Gelegentlich der KEKULÉ-Feier hat BAEYER behauptet, jeden Zweifel an der Unrichtigkeit der Prismenformel beseitigt zu haben (vgl. Übers. **90**. I. 620), besonders durch die Überführung der Phtalsäure in Adipinsäure. Vf. ist der entgegengesetzten Ansicht. Er giebt zu, daß BAEYER's Unterss. ernste Bedenken gegen die Prismenformel zu Tage förderten, hält diese Bedenken aber nicht für so schwerwiegend, als die früher von ihm selbst erhobenen, nämlich die Unmöglichkeit, Naphtalin etc. durch die Prismenformel anschaulich darzustellen. Vf. tadelt die Nichtberücksichtigung des Einwandes der sich gegen die Sechseckformel richtet, weil nur ein ortho-Derivat existiert, während zwei isomere bestehen müssen, je nachdem die orthosubstituierten Stellen durch einfache oder doppelte Bindung vereinigt sind.

Sobald mehr isomere Disubstitutionsderivate als drei nachgewiesen werden, will Vf. die KEKULÉ'sche Formel rückhaltlos anerkennen, vorläufig aber nur für alle dynamischen Beziehungen — Bildungs- u. Zersetzungsweisen —, nicht aber für statische Verhältnisse. Für sie soll die Prismenformel gelten.

Zur Pyridinformel bemerkt Vf., daß die KÖRNER-DEWAR'sche Formel (I.):



II.



fünf Monoderivate verlangt, bisher sind immer nur drei nachgewiesen. Möglicherweise liegt eine weitergehende Isomerie beim $\beta$-Pikolin vor, welches in zwei Modifikationen zu existieren scheint (vgl. LELLMANN **90**. I. 765). Bestätigt sich dies, so ist RIEDEL.'s Pyridinformel (II.) endgiltig beseitigt. (B. **23**. 1006—11. 14/4. [31/3.] Breslau.) WAGNER.

**J. Stahl**, *Über Äthylxylole.* Vf. hat neuerdings nach FITTIG's Methode die drei *Äthylxylole* aus den Monobromxylolen dargestellt und näher untersucht (vgl. JACOBSON B. **19**. 2515). Neu dargestellt sind: *Trinitro-m-xylol*, $C_6(NO_2)_3(CH_3)_2^{1.3}(C_2H_5)^4$, weiße Nadeln, F. 127°, zll. in A., *Tribromäthyl-m-xylol*, $C_{10}H_{11}Br$, Nadeln aus A., F. 94—95°; *äthyl-m-xylolsulfosaures Na*, $C_{10}H_{13}NO_3Na + 2H_2O$, sll. in k. W.; *äthyl-p-xylolsulfosaures K*, $C_{10}H_{13}SO_3K + H_2O$, Nadeln zll. in W.; *äthyl-p-xylolsulfosaures Cu*, $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Cu + 8H_2O$, hellblaue Blättchen, wl. in W.; *Äthyl-p-*

*xylenol*, F. 37°, K. 256°, $FeCl_3$ giebt in wss. Lsg. keine, in alkoh. grüne Färbung, durch Oxydation entstand $\beta$-Oxyisoxylylsäure (H. II. 1001); *Äthyl-o-xylolsulfosäure*, Ba-Salz $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 3H_2O$, Blättchen, zll. in k. u. h. W., Na-Salz $C_{10}H_{13}SO_3Na + 1^1/_2 H_2O$, Blättchen, ll. in W., *Trinitroäthyl-o-xylol*, Nadeln aus A., F. 121°; *Tribromäthyl-o-xylol*, Nadeln aus A., F. 93°, ll. in A.

Ferner hat Vf. aus Bromäthyl, m-Xylol und $AlCl_3$ zwei Äthylxylole erhalten, deren eines Mesitylensäure liefert, also die s-Verb. ist, während das andere zu Xylylsäure, F. 125°, oxydiert wird, also asymmetrisch ist. Die Trennung ist schwierig, man stellt Sulfamide dar und trennt mechanisch durch Auslesen.

*s-Äthylxylolsulfamid*, F. 126°, Nadeln; *s-Äthylxylol*, K. 188°; *s-Äthylxylolsulfosäure*, $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba$, Blätter aus h. W., $C_{10}H_{13}SO_3K + 2H_2O$, Nadeln, all. in W.; *as-Äthyl-m-xylolsulfamid*, Prismen aus h. A., F. 148°. (B. **23**. 988—94. 14/4. [31/3.] Rostock. Univ.-Lab.) WAGNER.

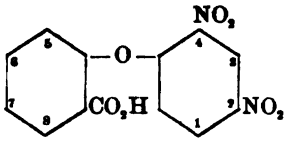
**R. Kusserow**, *Über zwei beim Erhitzen der m-Hydrazobenzoësäure mit Zinnchlorür entstehende Säuren.* Bei Reduktion von m-Azo- und m-Azoxybenzoësäure durch Sn und HCl entsteht Diamidodiphensäure (vgl. H. II. 1199), reduziert man aber m-Hydrazobenzoësäure mit $SnCl_2$, so wird zwar auch das meiste als Diamidodiphensäure gel., doch bleibt auch ein zinnhaltiger Rückstand. Sd. $Na_2CO_3$-Lösung entzieht demselben zwei Säuren: $C_{14}H_{12}N_2O_4$ und $C_{14}H_{10}N_2O_3$; das Natronsalz der ersteren ist in W. schwieriger l., was zur Trennung dient. Die Konstitutionsformeln

sollen: $C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\NH\end{matrix}>O$ $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH_2\end{matrix}$ und $C_6H_3<\begin{matrix}COOH\\NH\end{matrix}$ $C_6H_3<\begin{matrix}CO\\NH_2\end{matrix}$

sein, doch sind Beweise nicht vorhanden.

Säure $C_{14}H_{12}N_2O_4$, citronengelbe Nadeln aus dem Na-Salz durch $H_2S$ abgeschieden, F. über 290°, kl. in W. und A., sowohl Säure als Base, $C_{14}H_{11}N_2O_4Na + 4H_2O$, Nadeln, wl. in k., zll. in h. W.; $(C_{14}H_{11}N_2O_4)_2Ba + 2H_2O$, gelbe, mkr. Nadeln, kl. in W.; $C_{14}H_{12}N_2O_4.HCl$, Nadeln, $C_{14}H_{12}N_2O_4.HBr$, beide Salze werden durch W. zersetzt, $(C_{14}H_{12}N_2O_4)_2H_2SO_4$, Nadeln, unl. in W., wird von h. W. zers. Säure $C_{14}H_{10}N_2O_3$, Nadeln, zll. in W., $(C_{14}H_9N_2O_3)_2Ba + 7H_2O$ (?), Nadeln, swl. in W., $C_{14}H_{10}N_2O_3$, HCl, Nadeln, ziemlich beständig gegen k. W. (B. **23**. 912—18. 14/4. [22/3.] Greifswald.) WAGNER.

**C. Arbenz**, *Über Phenylsalicylsäure.* Die Phenylsalicylsäure, $C_6H_4(OC_6H_5)(CO_2H)$ (F. 113°), welche vom Vf. nach den Angaben von GRÄBE aus Salol mittels Natrium dargestellt wurde, wird, wie schon früher (**89**. II. 73) kurz mitgeteilt, außer durch Schwefelsäure auch beim Erhitzen mit Phosphorchlorid, bezw. Salzsäure und Jodwasserstoffsäure in *Diphenylenketonoxyd* (Xanthon), $C_6H_4<\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}>C_6H_4$, übergeführt. Beim starken Schmelzen mit Ätzkali tritt Phenol auf. Derivate der Phenylsalicylsäure: 1. *Calciumsalz*, $(C_6H_5O—C_6H_4—CO_2)_2Ca + 2H_2O$ (Nadeln); 2. *Methyläther*, $C_6H_5O—C_6H_4—CO_2CH_3$ (K. über 360°, riecht nach Geranium); 3. *Äthyläther* (K. über 360°); 4. *Phenyläther*, $C_6H_5O—C_6H_4—CO_2C_6H_5$ (F. 109°, Nadeln aus A., unl. in W., l. in A., Ä. etc.); 5. *Amid*, $C_6H_5O—C_6H_4—CONH_2$ (F. 131°, farblose Prismen aus A.), dargestellt aus dem Methyläther durch konz. Ammoniak oder durch Dest. des Ammoniumsalzes der Phenylsalicylsäure, wird durch Phosphorsäureanhydrid unter Ammoniakabspaltung in Xanthon verwandelt; 6. *Anilid*, $C_6H_5O—C_6H_4—CONH.C_6H_5$ (F. 97°, Nadeln aus A., wl. in W.), dargestellt durch Erhitzen (130°) des Reaktionsproduktes zwischen Phenylsalicylsäure u. Anilin bei 110° mit $PCl_3$; 7. *o-Nitranilid*, $C_6H_5O—C_6H_4—CONH(C_6H_4NO_2)$ (F. 121°, gelbe Nadeln), Darst. analog dem Anilid, 8. *Dinitrophenylsalicylsäure* (Stellung der Nitrogruppen entweder 2,4 oder 2,5 oder 2,7):



(F. 153°, farblose Nadeln aus Bzl.), erhalten mittels Salpetersäure (D. 1,5—1,51), wird durch rauchende Salpetersäure in 1,2,5-Nitrosalicylsäure und 1,2,4-Dinitrophenol zerlegt und geht beim Erwärmen (150°) mit konz. Schwefelsäure in β-Dinitroxanthon (F. 259°, Blättchen) über; 9. *Tribromderivat*, $C_{13}H_7Br_3O_5$ (F. 176°, farblose Nadeln), welches mittels konz. Schwefelsäure bei 150° das Tribromxanthon, $C_{13}H_5Br_3O_3$ (Nadeln), liefert. (A. **257**. 76—87. 1/3. [6/1.] Genf. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

**Albert Neumann**, *Über einige substituierte Phtalimide und deren Überführung in primäre Amine* (vergl. GABRIEL **88**. 1173). In bekannter Weise hat Vf. Desylbromid (**89**. II. 65), Isoamylbromid, Isobutylbromid, Allylbromid und Methylenjodid einwirken lassen und beschreibt die erhaltenen Phtalimide, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N.X$, Phtalaminsäuren, $C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\CONH.X\end{matrix}$, und die daraus abspaltbaren primären Amine $NH_2X$.

*Desylphtalimid*, $C_8H_4O_2:NCH(C_6H_5)COC_6H_5$, schwachgelbe Krystalle, aus sd. Eg., F. 157—158°, kl. in A., *Desylphtalaminsäure*, $COOH.C_6H_4.CONH.CH(C_6H_5)COC_6H_5$, F. 161° unter Zers.; *Desylamin* ist leicht zersetzlich, ebenso das Chlorhydrat, $C_{14}H_{14}NOCl$, Nadeln, F. 210°, $(C_{14}H_{13}NO)_2H_2PtCl_6$, gelbbraune Krystalle, F. 192—193° unter Zers.; $C_{14}H_{13}NO.C_6H_2(NO_2)_3OH$, gelbe Krystalle. Die Eigenschaften des Desylamins bestätigen, daſs BRAUN (**89**. I. 465) durch Reduktion von Benzilmonoxim thatsächlich diesen Körper erhalten hat; *Isoamylphtalimid*, $C_8H_4O_2:N.C_5H_{11}$, K. 307 bis 308°, erstarrt in einer Kältemischung; *Isoamylphtalaminsäure*, $COOH.C_6H_4.NH.C_5H_{11}$, F. 114—115°; *Isobutylphtalimid*, $C_8H_4O_2:N.C_4H_9$, F. 93°, K. 293—295°; *Allylphtalimid*, $C_8H_4O_2:N.C_3H_5$ (s. H. II. 1151), K. 295°; *Dichlorpropylphtalimid*, $C_{11}H_9NO_2Cl_2$, Nadeln aus A., F. 93°; *Dibrompropylphtalimid*, $C_{11}H_9NO_2Br_2$, prismatische Säulen aus A. oder Chlf., F. 113—114°; *Methylendiphtalimid*, $(C_8H_4O_2:N)_2CH_2$, hellbraune Krystalle aus sd. Eg., F. 226°. Aus Allylphtalimid in Benzollösung und salpetriger Säure (aus $As_2O_3$ und $HNO_3$) entsteht ein unbeständiges Prod., vielleicht Dinitropropylphtalimid, welches aus verd. Eg. krystallisiert, die Verb. $C_{11}H_{10}N_2O_5$, Blättchen, F. 172—173°, liefert. Diese läſst sich als Oxynitropropylphtalimid betrachten. (B. **23**. 994—1002. 14/4. [31/3.] Berlin I. Univ.-Lab.) WAGNER.

**Louis H. Schubart**, *Über p- und o-Homobenzenylamidoxim und Abkömmlinge derselben*. (Diss. Berlin. [31/12. 89.] I. Chem. Univ.-Lab.; C. **89**. II. 923.) PROSK.

**W. Baringer**, *Über einige ψ-Selenharnstoffe*. GABRIEL hat (**90**. I. 258) gezeigt, daſs aus Bromäthylaminbromhydrat und Rhodankalium das Bromhydrat eines ψ-Äthylenthioharnstoffes entsteht (vergl. auch GABRIEL und LAUER **90**. I. 389 und HIRSCH S. 858). Vf. hat analoge Rkk. mit Selencyankalium ausgeführt. *Äthylen-ψ-selenharnstoff* ist leicht veränderlich, Bromhydrat, $C_3H_7N_2SeBr$, Nadeln aus sd. A., F. 170°, ll. in W., weniger in A. und Eg., unl. in Ä., Pikrat, $C_9H_9N_5SeO_7$, Nadeln, F. 220° u. Z.; $(C_3H_6N_2Se)_2H_2PtCl_6$, hellgelbe mkr. Würfel. Bei der Oxydation der Base scheint Se durch O ersetzt zu werden. *Trimethylen-ψ-selenharnstoff*, $C_4H_8N_2SeBr$, aus γ-Brompropylamin, Nadeln aus h. A., F. 133—135°, ll. in W., weniger in A. u. Eg., unl. in Ä.; *Propylen-ψ-selenharnstoff* aus β-Brompropylamin, war nur als Pikrat, $C_{10}H_{11}SeN_5O_7$, F. 110° u. Zers., u. Pt-Salz, $(C_4H_8SeN_2)_2H_2PtCl_6$, hellgelbe Blättchen, zu erhalten. (B. **23**. 1003—6. 14/4. [31/3.] Berlin. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

**Ludwig Voltmer**, *Über die Einwirkung des Hydroxylamins und einiger Derivate desselben auf die Senföle*. Hydroxylamin und Phenylsenföl vereinigen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zu *Phenylhydroxylthioharnstoff*, $CS.NH.C_6H_5.NH(OH)$, beim Schmelzen (F. 105°) unter plötzlicher Gasentwickelung, in ein braunes, nicht wieder erstarrendes Öl übergehend; seine alkoh. Lsg. färbt sich mit stark verd. $Fe_2Cl_6$-

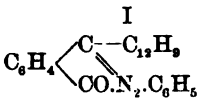
Lsg. violett, seine Reaktion ist schwach sauer. Beim Erhitzen der alkoholischen Lsg. scheidet sich S und Phenylcyanamid (F. 39—40°) ab. Beim Erwärmen des Hydroxylamins mit dem Senföl scheint sich derselbe chemische Vorgang zu vollziehen. Bei Einw. von Äthoxylamin auf Phenylsenföl entstand *Phenyläthoxylthioharnstoff*, $CSNHC_6H_5.NH(OC_2H_5)$, F. 103° ohne Zers. Die Verb. ist beständiger wie die vorige, giebt beim Kochen seiner Lösung ebenfalls S, A. und Phenylcyanamid. *Phenylmethoxylthioharnstoff*, schm. bei 115°, *Phenylbenzyloxylthioharnstoff*, $CS.NH(C_6H_5).NH(OC_7H_7)$, aus Benzylhydroxylamin und Phenylsenföl, F. 105°. *o-Tolylhydroxylthioharnstoff* erhält man in der Kälte aus o-Tolylsenföl. in Chlf. gel. u. Hydroxylamin, F. 92°. Das durch Erwärmen hieraus erhaltene *o-Tolylcyanamid*, F. 77°, kann auch direkt aus Hydroxylamin und dem Senföl in alkoh. Lsgg. gewonnen werden, das Ag-Salz wurde analysiert; Konstitution: $\overset{N}{\overset{\|}{C}}—NH.C_7H_7$. Erhitzen mit HCl führt es in Monotolylharnstoff über. *o-Tolylbenzyloxylthioharnstoff*, F. 125°. — *α-Naphtylhydroxylthioharnstoff*, $CS.NH(C_{10}H_7).NH(OH)$, aus äth. Lsg. des Senföles u. wss. Hydroxylaminlösung erhalten, F. 116°; $Fe_2Cl_6$ giebt mit der alkoh. Lsg. dunkelgelbe bis grüne Färbungen. Das beim Erwärmen der alkal. Lsg. entstandene *α-Naphtylcyanamid*, $C(NHC_{10}H_7).N$, schm. bei 150°; die Benzyloxylverb. schm. bei 132—133°.

Ein Additionsprodukt von Allylsenföl mit $NH_2(OH)$ gelang nicht zu isolieren, jedoch trat immer eine heftige Rk. beim Zusammenbringen beider Substanzen und Abscheidung von S ein; es konnte ein Öl aus der Fl. von den Eigenschaften des Allylcyanamids gewonnen werden.

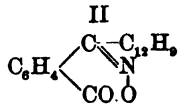
Wird Carbanil und Benzylhydroxylamin zusammengebracht, so entsteht *Phenylbenzyloxylharnstoff*, $CO.NHC_6H_5.NH(OC_7H_7)$, F. 106°, der äufserst beständig ist. (Diss. Berlin. [30/11. 89.] I. Chem. Univ.-Lab.) PROSKAUER.

**L. Claisen**, *Zur Darstellung der Zimmtsäure und ihrer Homologen.* Zimmtsäure kann aus Benzaldehyd und Essigester dargestellt werden. Alkoholisches Natriumäthylat bewirkt die Kondensation in geringem Grade, alkoholfreies liefert 30—40% vom Gewicht des Benzaldehyds an Zimmtsäureester, das nachstehende Verfahren aber 100—110% (theoretisch 166%). Überschüssiger, reiner, besonders alkoholfreier Essigester wird unter Eiskühlung mit drahtförmigem Na versetzt und unter dauernd guter Kühlung auf 1 Atom Na 1 Mol. Benzaldehyd allmählich zugesetzt. Einige Zeit nach dem Verschwinden des Na wird mit Eisessig neutralisiert, mit W. verd., die Essigesterschicht mit $Na_2CO_3$ gewaschen, mit $CaCl_2$ getrocknet und dann rektifiziert. Analog wird aus Benzaldehyd nur Buttersäureester der *Benzalbuttersäureester* gewonnen, die Ausbeute ist weniger gut. Der Reaktionsverlauf bleibt noch aufzuklären. (B. **23**. 976—78. 14/4. [31/3.] München. Laborat. der Akad. der Wissensch.) WAGNER.

**Joseph Kaiser**, *Über einige Diphenylderivate.* Die zur Darstellung des Phenylanthrachinons unternommene Unters. lieferte folgende Resultate. Beim Erwärmen von Diphenyl (6 Tle.), Phtalsäureanhydrid (3 Tle.) und Aluminiumchlorid (4 Tle.) entsteht *Diphenylphtaloylsäure*, $HO.CO.C_6H_4—CO.C_6H_4.C_6H_5$ (F. 220°, farblose Nadeln, l. in A., Bzl., Chlf., Ä.), aus welcher weder durch konz. Schwefelsäure, noch durch Phosphorchlorid Phenylanthrachinon erhalten werden konnte. Derivate der Diphenylphtaloylsäure: 1. *Methyläther* (F. 85—90°, weifs, krystallinisch); 2. *Hydrazon* (I): (F. 192—194°, weifse Nadeln aus A.) mittels Phenylhydrazin; 3. *Acetoxim* (II) (F. 180°, Blättchen, wl. in A., ll. in Chlf.) mittels Hydroxylaminchlorhydrat. — Aus p-Amido-



I



II

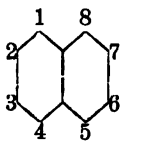
diphenyl, bezw. o-Amidodiphenyl entstehen nach der SANDMEYER'schen Methode (Behandeln des betr. Diazodiphenyls mit auf 90° erwärmter Kaliumkupfercyanürlösung und Verseifen des Cyanids mit alkoh. Kalihydrat) *Diphenyl-p-carbonsäure* (identisch mit der von G. SCHULTZ beschriebenen), resp. *o-Diphenylcarbonsäure* (F. 111°, identisch mit der von FITTIG u. OSTERMAYER aus Diphenylenketon erhaltenen). Letztere giebt mit Schwefelsäure Diphenylenketon u. dieses mit Jodwasserstoff nach GRÄBE Fluoren. — Schliefslich stellte Vf. das *p-Oxydiphenyl*, $C_{12}H_9.OH$ (F. 160—162°) mittels p-Amidodiphenyl (5 Tle.), verd. Schwefelsäure (200 : 3,2), Natriumnitrit (2 g), und Einleiten von Wasserdampf dar, welches sich mit dem von LATSCHINOFF erhaltenen identisch erwies. Derivate des p-Oxydiphenyls: 1. *Benzoyläther* (F. 150°, farblose Tafeln, wl. in A. u. Ä., ll. in sd. Toluol); 2. *Acetylverbindung*, $C_{12}H_9.COOH_3$ (F. 88—89°, Blättchen, ll. in A. u. Ä.); 3. *Monitrooxydiphenyl*, $NO_2.C_{12}H_8.OH$ (F. 67—68°). (A. **257**. 95—102. 1/3. [6/1.] Genf. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

**P. Cazeneuve**, *Sulfophenole des gewöhnlichen Camphers*. Vf. hat das Camphren durch Einw. von Schwefelsäure auf Campher dargestellt, um zu sehen, ob sich neben demselben Sulfone bilden. Mit Campher selbst wurden nach Abscheidung des Camphrens in der sauren Fl. und Sättigen derselben mit Ba-Carbonat nur Andeutungen von Sulfosäuren erhalten, bessere Resultate wurden bei Anwendung von Monochlorcampher erhalten. Man erhält durch konz. Schwefelsäure in der Kälte mit diesem Monochlorcampher, welchen Vf. als den salzsauren Äther eines Oxycamphers, $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH.OH\\CO\end{matrix}$ ansieht, vier (vor der Hand wohl nur vorläufig beschriebene) Sulfoverbindungen mit Phenolfunktion. Hieraus schliefst Vf., dafs die Campherreihe nur ein Zweig der aromatischen Reihe ist, und dafs die Formel des Camphers mit offener Kette nicht zulässig ist. Es ist sehr merkwürdig, die Phenolfunktion durch Fixierung der OH-Gruppen der Schwefelsäure an den aromatischen Kern entstehen zu sehen. (Cr. **110**. 719—22. [31/3.*].) SACHSSE.

**P. T. Cleve**, *Über einige Derivate des 1 : 3-Dichlornaphtalins*. Die Verb. F. 61°, $K_{775}$. 291° (c.), wird am besten aus Dichlornaphtylamin dargestellt und durch Dest. mit Wasserdampf gereinigt. Seine Konstitution ist dadurch bewiesen, dafs es sowohl aus homonuklealem Dichlornaphtylamin als auch aus den beiden — $\gamma$- und $\delta$- — $\alpha$-Nitronaphtalin-$\beta$-sulfosäuren (**89**. I. 19. 103) durch $PCl_5$ entsteht. Es ist also homonukleales $\alpha$-$\beta$-Dichlornaphtalin 1 : 2 oder 1 : 3, für ersteres ist aber nachgewiesen, dafs es das vom F. 34° ist (**89**. I. 195).

Chlor in Chlf.-Lsg. bildet *1, 3, 4 Trichlornaphtalin*, F. 92°. $CrO_3$ in Eg. bildet neben Phtalsäure *Monochlornaphtochinon*, F. 115° (**88**. 548; H. **3**. 185), dessen Oxim, $C_{10}H_5Cl.O.NOH$, gelbl. Nadeln aus A., F. 200° u. Zers., $C_{10}H_5Cl.O.NONa + 2H_2O$, gelbe Nadeln, ll. in h. W. $HNO_3$ ($D^{1.3}$.) scheint nicht zu wirken, ein Gemenge von konz. $H_2SO_4$ und $HNO_3$ wirkt heftig unter Bildung zweier isomerer *Dinitrodichlornaphtaline*, welche durch überschüssige $HNO_3$ dasselbe *Trinitrodichlornaphtalin* geben. Dinitrodichlornaphtalin, $C_{10}H_4(NO_2)_2Cl_2$, I Nadeln mit 1 Mol. Essigs. aus Eg., F. 150°, Tafeln aus Bzl., II leichter in Eg. l., Nadeln, F. 158°, wl. in A.; Trinitrodichlornaphtalin, $C_{10}H_3(NO_2)_3Cl_2$, gelbe Nadeln aus Eg., F. 178°, wl. in A., ll. in sd. Eg., ist schon von WIDMAN erhalten (H. **2**. 149), durch $NH_3$, $C_6H_5.NH_2$, $NaOH_2$ wird ein Cl-Atom gegen $NH_2$ bez. $NH.C_6H_5$ oder OH ausgetauscht. *Amidochlortrinitronaphtalin*, $C_{10}H_3(NO_2)_3ClNH_2$, citronengelbe Nadeln mit 1 Mol. A. aus sd. A., F. 252°; *Anilidochlortrinitronaphtalin*, $C_{10}H_3(NO_2)_3ClNH.C_6H_5$, rote Schuppen, F. 230°, wl. in A. u. Eg.; *Trinitrochlornaphtol*, $C_{10}H_3(NO_2)_3OHCl$, blafsgelbe Nadeln mit 1 Mol. Essigs. aus Eg., F. 156° u. Zers., ll. in A. und Eg., $(C_{10}H_2[NO_2]_3ClO)_2Ba + 2H_2O$, ziegelrote Nadeln, swl. in sd. W. (B. **23**. 954—58. 14/4. [24/3.] Upsala. Univ.-Lab.) WGR.

**P. T. Cleve**, *1 : 4-Nitronaphtalinsulfosäure*. Nitriert man Naphtalin-$\alpha$-sulfosäure, so entsteht hauptsächlich die 1—5-Nitrosulfosäure, in geringerer Menge die seither




nicht isolierte 1—8-Säure. Um letztere darzustellen, hat Vf. Naphtalin-$\alpha$-sulfosaures Na nitriert, dabei aber noch eine dritte Säure erhalten, welche bei der Reduktion Naphtionsäure liefert, also 1-4-Säure sein muſs. 1000 g Na-Salz wurden allmählich in ein Gemisch von 750 g $HNO_3$ ($D^{1.4}$) und 500 g $HNO_3$ ($D^{1.5}$) eingetragen, das Prod. mit W. verd., mit Kreide neutralisiert und heiß filtriert. Zunächst scheidet sich das Ca-Salz der 1-5-Säure ab, aus den durch Eindampfen gewonnenen Krystallen werden die Säuren mit $H_2SO_4$ abgeschieden, die Lsg. verdampft und dadurch noch 1-5-Säure gewonnen. Dann wird in K-Salz und Sulfonchlorid verwandelt, dies fraktioniert u. wieder zuerst 1-5-Sulfonchlorid erhalten. Durch Krystallisieren des Rückstandes aus Bzl. und Lg. gewinnt man Chlorid 1-4. Die letzte Ca-Salzmutterlauge wird mit $K_2CO_3$ gefällt u. filtriert. Beim Erkalten dieser Lsg. fällt $KNO_3$, nach dessen Abscheidung wird mit $BaCl_2$ gefällt u. filtriert, worauf das K-Salz der 1-8-Säure sich abscheidet.

*1-4-Nitronaphtalinsulfonsäure*, ll., $C_{10}H_6NO_2.SO_3K$, Nadeln, ll. in h. W., wl. in k. W.; $C_{10}H_6NO_2SO_3Na + H_2O$, sll. Nadeln; $C_{10}H_6NO_2SO_3Ag$, zll., gelbe Nadeln; $(C_{10}H_6NO_2SO_3)_2Ca + 2H_2O$, Blättchen, l. in 37 Tln. W. bei 17°, in 16 Tln. W. bei 100°; $(C_{10}H_6NO_2SO_3)_2Ba + H_2O$, Nadeln, löslich in 66 Tln. k., 33 Tln. sd. Wasser; $(C_{10}H_6NO_2SO_3)_2Pb + 6H_2O$, ll., $C_{10}H_6NO_2SO_3.C_2H_5$, Prismen aus Alkohol, F. 93°; $C_{10}H_6NO_2SO_3CH_3$, Nadeln, F. 117°, wl. in A.; $C_{10}H_6NO_2SO_3Cl$, gelbl. Prismen aus Chlf. oder Benzol, F. 99°; $C_{10}H_6NO_2SO_3NH_2$, Oktaëder oder Schuppen, F. 189°; $(C_{10}H_6NO_2)_2S_2$, grünlichgelbe wl. Schuppen, F. 186°. Aus der durch Reduktion gewonnenen *Naphtionsäure* (1-4-Amidonaphtalinsulfosäure) wurde das Amid dargestellt. $C_{10}H_6NH_2SO_2NH_2$, bräunlichgelbe Nadeln aus A., F. 206°, $C_{10}H_6NH_2.SO_2NH_2.HCl$, Nadeln, $C_{10}H_6(NHCOCH_3).SO_2NH_2$, Nadeln aus A., F. 241°. (B. **23**. 958—61. 14/4. [24/3.] Upsala. Univ.-Lab.) Wagner.

**P. T. Cleve**, *Über 1-8-Chlornaphtalinsulfosäure*. Aus dem K-Salz der 1-8-Nitronaphtalinsulfosäure (s. o.) entsteht bei Verdünnung mit $CS_2$ durch $PCl_5$ das Chlorid der *1-8-Chlornaphtalinsulfosäure*. — $C_{10}H_6ClSO_3.K$, ll. Prismen, $(C_{10}H_6ClSO_3)_2Ba + 2H_2O$, zll. Schuppen; $C_{10}H_6ClSO_3Ag$, zll. Prismen; $C_{10}H_6ClSO_3C_2H_5$, sechseckige Tafeln aus A., F. 67,5°, monosymmetrisch 1,179 : 1 : 1,323, $\beta$, 80° 57' (Bäckström); $C_{10}H_6ClSO_3CH_3$, Nadeln aus A., F. 70°; $C_{10}H_6ClSO_3Cl$, Schuppen, F. 101°, sll. in Bzl., A., Eg.; $C_{10}H_6ClSO_3NH_2$, Prismen aus A., F. 196—197°, wl. in A.; $(C_{10}H_6Cl)_2S_2$, Tafeln aus A., F. 110°. (B. **23**. 962—63. 14/4. [24/3.] Upsala. Univ.-Lab.) Wagner.

**Eugen Bamberger** und **M. Kitschelt**, *Über alicyclisches und aromatisches Tetrahydro-$\beta$-naphtylamin*. (16. Mittlg. über hydrierte Naphtylamine.) Bei der Hydrierung von $\beta$-Naphtylamin war bisher nur ac-Tetrahydro-$\beta$-naphtalin aufgefunden, es entsteht aber auch, wie bei allen $\beta$-Verbb., die ar-Tetrahydrobase, wenn genügend Na angewendet wird. Die Verb. liefert mit salpetriger Säure etc. das ar-$\beta$-Tetrahydronaphtol (s. nächstes Ref.).

*ac-$\beta$-Tetrahydronaphtylamin* (vergl. **88**. 753): *Acetat*, $C_{10}H_{11}NH_2,CH_3.COOH$, monosymmetrische Säulen 1,4835 : 1 : 1,8018, $\beta$, 78° 24', F. 155,5—156°, wl. in Ä., ll. in A., sll. in W.; *Nitrat*, $C_{10}H_{11}NH_2.HNO_3$, Tafeln, F. 210—212°, wl. in k. W., ll. in h. W., l. in konz. $HNO_3$; *ac-Benzylidentetrahydro-$\beta$-naphtylamin*, $C_{10}H_{11}N:CH.C_6H_5$, entsteht aus der Base u. Benzaldehyd bei gew. Temperatur, trikline Täfelchen aus A., 51,5—52°, ll. in Lg., Ä., Bzl., sd. A., weniger in k. A., unl. in W.; *ar-Tetrahydro-$\beta$-naphtylamin*, $C_{10}H_{11}NH_2$, wird durch frakt. Absch. mit NaOH von der stärkeren ac-Base getrennt, Nädelchen aus h. Lg., F. 38°, $K_{712}$. 275—277°, die Base entsteht in geringerer Menge 3—4%, bei der Oxydation wird Adipinsäure gebildet. (B. **23**. 876—84. 14/4. [15/3.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) Wgr.

**Eugen Bamberger** und **M. Kitschelt**, *Über ar-$\beta$-Tetrahydronaphtol*. Die Verb. wird aus dem ar-$\beta$-Tetrahydronaphtylamin (s. vor. Ref.) erhalten und entsteht auch

bei Reduktion von β-Naphtol als Nebenprodukt (s. **90**. I. 481). Die annähernde Trennung erfolgt durch Abdestillieren der ac-Verb. aus der alk. Lsg.

*ar-Tetrahydro-β-naphtol*, $C_{10}H_{11}OH$, Nadeln aus h. Lg., F. 58°, K. 275°, sll. in Ä., A., Bzl., Chlf., sd. Lg., wl. in k. W., besser in h. W., riecht schwach kreosotartig, $CaOCl_2$, giebt weiſse Flocken, besonders beim Erwärmen, $FeCl_3$ giebt blaugrüne Färbung u. beim Erhitzen braungelbe Fällung; Chlf. mit NaOH grüngelbe Färbung; $H_2SO_4$ mit festem $NaNO_2$ giebt rosarote, beim Erwärmen rotviolette Färbung. (B. **23**. 885—87. 14/4. [15/3.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

**E. Phomina**, *Über α- und β-Phenonaphtoxanthon und über Methylxanthon.* (A. **257**. 87—95. 1/3. [6/1.]. — C. **89**. II. 762. Genf. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

**Henry R. Procter**, *Über Gantter's Methode zur Bestimmung der Gerbsäure.* Vf. hat GANTTER's Methode (**89**. II. 945), Bestimmung der Gerbsäure mittels Chamäleonlösung in Siedehitze bei Ggw. von $H_2SO_4$, einer kritischen Prüfung unterworfen und, entgegen den Angaben GANTTER's, gefunden, daſs die Konzentration der Chamäleonlösung von wesentlichem Einfluſs auf den Ausfall des Resultates ist. Vf. tritt ferner der Annahme GANTTER's entgegen, daſs Gerbsäure in saurer sd. Chamäleonlösung eine vollständige Oxydation erfahre; 1 g Tannin, $C_{14}H_{10}O_9$, würde 4,7 g $KMnO_4$ zur vollständigen Oxydation benötigen, während GANTTER im Mittel 3,988 g gefunden hat. Auch die Angabe des letzteren, daſs der Einfluſs des Nichttannins bei der Bestimmung für technische Zwecke vernachlässigt werden könne, stellt Vf. als unrichtig hin, da bei Eichenrinde diese Körper durchschnittlich mehr als 25% der Gesamtsumme ausmachen. Vf. empfiehlt vorläufig die von v. SCHRÖDER verbesserte LÖWENTHAL'sche Methode, obgleich dieselbe rein empirisch sei, beizubehalten, da dieselbe brauchbare, vergleichbare Resultate liefere. (JSI. **9**. 260—61. 31/3. [6/3.*] Newcastle Sect.) HEFELM.

**Eug. Bamberger** und **C. Burgdorf**, *Über Amidochrysen.* Vff. haben Amidochrysen aus der Nitroverb. auch mit Sn und HCl erhalten, worüber nähere Mittlg. folgt. (B. **23**. 1006—7. 14/4. [31/3.].) WAGNER.

**E. Borsbach**, *Über die Einwirkung des Chinolins auf Kupfervitriol.* Vf. hat (**90**. I. 718) erwähnt, daſs aus Chinolin und $CuSO_4$ ein basisches Kupfersalz zu entstehen scheine, LACHOWICZ (**90**. I. 574) hat diese Verb. als $3C_9H_7N.2CuSO_4.H_2O$ beschrieben. Eine Wiederholung der Verss. ergab, daſs thatsächlich ein basisches Salz, $3Cu(OH)_2.2CuSO_4.4H_2O$, vorliegt. Da diese Verb., sowohl wie die von LACHOWICZ aufgestellte Formel nahezu gleichviel $SO_3$ (23,45 und 22,55%) enthalten, LACHOWICZ aber nur eine Schwefelsäurebestimmung ausführte, wird sein Irrtum verständlich. (B. **23**. 924—25. 14/4. [22/3.] Aachen, anorg. Lab. d. techn. Hochsch.) WGR.

**Hermann Thoms**, *Äthoxycaffeïn.* Das von DUJARDIN-BEAUMETZ (Bull. génér. de ther. 1886. 241) als Heilmittel empfohlene Äthoxycaffeïn wird aus Bromcaffeïn u. alkoh. Kalilauge hergestellt. Die Rk. erfolgt nach den Beobachtungen des Vf.s besonders leicht, sobald man in die alkoh. Bromcaffeïnlösung die zur Bindung des Broms nötige Menge Na einträgt und einmal aufkocht. Als Konstitutionsformel für die Verb. kann die folgende gelten: $CO<\begin{matrix}N(CH_3).C(OC_2H_5)=C.N.CH_3\\ N(CH_3)\text{———}C=N\end{matrix}>O$; es l. sich schwerer in W. als Caffeïn, ll. in h. A.; F. 138—138,5°. HCl spaltet beim Kochen die $C_2H_5$-Gruppe ab, beim Abdampfen mit Chlor entsteht die in $NH_3$ mit roter Farbe l. Amalinsäure. Vom Caffeïn unterscheidet sich das Äthoxycaffeïn durch das Verhalten zu Alkali: in einer wss. Lsg. des ersteren (0,1 g in 10 g W.) ruft Kali- oder Natronlauge keine Veränderung hervor, wogegen das letztere aus wss. Lsg. gefällt wird. Dies geschieht aber nicht quantitativ. Für die Identität des Äthoxycaffeïns würde die Murexidprobe anzustellen, zur Unterscheidung von Caffeïn das Verhalten gegen Alkalien, und die Reinheit aus F. zu erproben sein. (PCH. **31**. 207—8. 10/4.) PROSKAUER.

**W. W. Macfarlane** u. **Philip S. Clarkson**, *Die Wirkung von Chlor auf Hämat-*

*oxylin und den Extraktivstoff des Blauholzes.* Durch Einwirkung von Chlor auf Hämatoxylin wurde eine kleine Menge Hämateïn erhalten und daneben ein Gemisch von Chlorsubstitutionsprodd. des Hämateïns oder Hämatoxylins. — Das Blauholz wird vor seiner Verwendung zum Färben einem gewissen Gärungsprozeſs unterworfen, indem man es mit W. tränkt und einige Zeit lagern läſst. Hierbei bildet sich ebenfalls Hämateïn, welches Vff. durch A. ausziehen und in analysenreinem Zustande gewinnen konnten. Sowohl mit dem Chlorierungsprod. des Hämatoxylins als mit dem aus dem gegorenen Holze ausgezogenen Farbstoff wurden Färbeproben angestellt, wobei sich ergab, daſs beide in Stärke und Schattierung annähernd gleich waren und doppelt so stark färbten als unverändertes Hämatoxylin. Chlorierung des Hämatoxylins bewirkt also Erhöhung der Färbekraft; bei einem Überschuſs von Chlor wird aber der Farbenton schmutzig grau. Das Maximum der Färbekraft wird erreicht, wenn 47 Tle. freies Chlor auf 100 Tle. Hämatoxylin angewandt werden. In Form von Chlorkalk dürfen aber merkwürdiger Weise nur $23^1/_2$ Tle. disponiblen Chlors auf 100 Tle. Hämatoxylin gegeben werden, um das Maximum der Färbekraft hervorzubringen; ein Überschuſs bewirkt dieselbe schmutziggraue Färbung wie überschüssiges freies Chlor. (Franklin Inst. Chem. Sect. [21/1.*] ChN. **61**. 160—62.)

BODLÄNDER.

**Friedrich Massute**, *Beitrag zur Kenntnis der chemischen Bestandteile von Quassia amara L. und Pikraena excelsa Linds.* Aus dem Holz und der Rinde beider Simarubeen wurden die Bitterstoffe *Quassiin* und *Pikrasmin* dargestellt. Beide sind aber keine einfachen Körper, sondern Gemische, die durch mehrfache Umkrystallisierung zerlegt wurden. Aus Quassiin, dem Bitterstoff von Quassia amara, wurden neben dem bei 210—211° schm. Körper, dem WIGGERS die Zus. $C_{32}H_{40}O_{10}$, OLIVERI und DENARO die Zus. $C_{33}H_{44}O_{10}$ zuschreiben, erhalten $C_{32}H_{40}O_{10}(CH_2)$, F. 215—217°, $C_{32}H_{40}O_{10}(CH_2)_5$, F. 221—226°, und ein noch nicht analysierter, bei 239—242° schm. Körper. Im Pikrasmin aus Pikraena excelsa sind enthalten die Körper $C_{29}H_{34}O_{10}$, F. 212—216°, $C_{29}H_{34}O_{10}(CH_2)_6$, F. 204°, $C_{29}H_{34}O_{10}(CH_2)_7$, F. 209—212°, und zwei bei 231—234° und bei 239—247° schm. Verbb. Quassiin und Pikrasmin, bezw. die einzelnen unter diesem Kollektivnamen zusammengefaſsten Bitterstoffe und deren Zersprod. sind demnach nicht, wie früher angenommen wurde, identisch. — Durch Erhitzen von Pikrasmin, F. 204—205°, mit HCl wurde die bei 230—231° schm. in atlasglänzenden Säulen krystallisierende *Pikrasminsäure*, $C_{28}H_{42}O_{10} + 5H_2O$, gewonnen, deren Bildung nach der Gleichung erfolgt: $C_{31}H_{40}O_6(CO_2CH_3)_2 + 2HCl = C_{31}H_{40}O_6(CO_2H)_2 + 2CH_3Cl$. Das Bariumsalz der Pikrasminsäure bildet eine goldgelbe, krystallinische M. Die aus dem Quassiin bei analoger Behandlung von OLIVERI und DENARO erhaltene *Quassiinsäure* hat eine ganz verschiedene Zus., die zu der Formel $C_{30}H_{38}O_{10}$ führt, was einen neuen Beweis für die Verschiedenheit von Quassiin und Pikrasmin bildet. — Das Pikrasmin enthält auſser den beiden durch HCl abspaltbaren Methoxylgruppen noch eine dritte, wie aus der nach ZEISEL vorgenommenen Methoxylbestimmung mit HJ hervorging. Beim Glühen von Pikrasmin mit Natronkalk und bei anderen zu tiefgreifender Zers. führenden Behandlungsweisen entstanden hochsiedende fluoreszierende KW-stoffe., die wahrscheinlich der Anthracenreihe angehören. — Neben den Bitterstoffen sind wahrscheinlich noch kleine Mengen eines Alkaloids in beiden Hölzern enthalten; ein mit schöner ultramarinblauer Fluorescenz in saurem A. l., in gelblichen Säulen krystallisierender Körper aus Quassia amara scheint ein Alkaloid zu sein. (A. **228**. 147—71. Leipzig.) BODLÄNDER.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

**W. Prausnitz**, *Der Einfluſs der Münchener Kanalisation auf die Isar mit besonderer Berücksichtigung der Frage der Selbstreinigung der Flüsse.* 1 ccm Isar-

wasser enthielt oberhalb München 305 Keime, 3,1 km unterhalb 15231, 7 km unterhalb 12606, 13 km 9111, 22 km 4796 u. 33 km nur 2378 Kolonien. Es findet also rasch eine Bakterienabnahme statt, je weiter man unterhalb kommt. Ähnliches fand FRANK (88. 291) für Berlin. Hieraus ergiebt sich, dafs die „Selbstreinigung" der Flüsse nicht auf einer Zers. der organischen Stoffe durch die Bakterien beruhen könne, da Zersetzungsthätigkeit ohne Vermehrung derselben nicht denkbar sei. Gegen Bakterienthätigkeit spricht auch die grofse Schnelligkeit des Verschwindens der organischen Stoffe im Flufswasser, während man aus Laboratoriumsversuchen weifs, dafs die organischen Stoffe im W. trotz Zerstörungsthätigkeit von Spaltpilzen nur sehr allmählich zerstört werden. In den Flüssen ist aber dieser Vorgang ein sehr schneller. So fand HULWA (85. 11), dafs die Selbstreinigung der Oder ca. 15 Stunden unterhalb Breslau bereits beendet ist. Die Seine bei Paris reinigt sich in 20—100 Stunden, der Main in 6 Stunden und die Isar bei München nach Vf. in 8 Stunden. Angesichts dieser Erscheinungen glaubt Vf. in Übereinstimmung mit ERISMAN der Sedimentation der eingeführten Verunreinigung und deren Ablagerung am Grunde der Flüsse in Form von Schlamm eine Hauptrolle bei dem Selbstreinigungsprozefs zuweisen zu sollen, während aufserdem die dem fliefsenden W. im allgemeinen zukommende Fähigkeit der Oxydation organischer Substanzen als mitwirkend anzunehmen ist. Zur Entnahme der Wasserproben aus der Isar bediente sich Vf. der ursprünglich von PASTEUR angegebenen sterilen, luftleeren, kleinen Glasballons mit kapillarer Spitze, mit der Abänderung, dafs der Glasballon erst in die gewünschte Tiefe versenkt und durch eine Ziehschnur das Abbrechen der Spitze und damit die Füllung bewirkt wurde. (Hygien. Tagesfragen. Hft. 9. München; CBk. 7. 404—5. 21/3.) PROSKAUER.

**S. Bein**, *Ein Beitrag zur gerichtlichen Begutachtung von Nahrungs- und Genufsmitteln.* Vf. beschreibt die Art der Entnahme der zu untersuchten Proben durch die Polizei in Deutschland (Anm.: In der beschriebenen Weise findet die Kontrolle nur in Berlin statt. Der Ref.) und berichtet über die Unters. von Eiernudeln im speziellen auf die Ggw. von Eigelb. Die Polizeibehörde zu ..... nahm bisher an, dafs, wenn derartige Nudeln mit Ä. extrahiert weniger als 1% Fett ergeben, dieselben als nicht eihaltig zu beanstanden seien. Diese Annahme ist nach dem Vf. nicht richtig, vielmehr ergab eine selbst aus 2 kg Mehl und 3 kleinen Eiern hergestellte Nudelprobe einen Fettgehalt, welcher von einer wegen eines 0,71% betragenden Fettgehaltes beanstandeten Probe nur wenig abwich. Man kann daher nicht auf Grund einer Fettbestimmung beurteilen, ob Nudeln mit Hilfe von Eigelb dargestellt worden sind oder nicht, ebensowenig liefse sich dies aus dem Aschengehalt, wohl aber aus der Menge der ätherlöslichen Phosphorsäure, wofür Vf. eine Methode angiebt (90. I. 741), bewerkstelligen. (ZNH. 4. 47—60. März. Berlin.) PROSKAUER.

**H. Schreib**, *Resultate der Abwasserreinigung der Stärkefabrik Salzuflen.* Die Reinigung der Abwässer aus der Stärkefabrik, Pappenfabrik und Ammoniakfabrik geschah zunächst mit Kalk und Wasserglas. Sodann wurde längere Zeit hindurch mit Kalk und $FeSO_4$, Kalk und Kieserit, Kalk und schwefelsaurer Thonerde und schliefslich mit Kalk allein gereinigt. Die Reinigung mit Kalk allein wirkt nach dem Vf. genau so gut wie mit Kalk und Zusätzen. Der Kalk wirkt bei vielen Abwässern zugleich mechanisch und chemisch, indem er mit verschiedenen gel. Stoffen anorganischer und organischer Natur unl. Verbb. eingeht, wodurch dieselben niedergeschlagen werden, oder indem er andere Stoffe, wie z. B. Proteïne durch Abstumpfung der Säure, welche sie gel. hält, ausfällt. Der durch diese chemische Einw. entstehende Nd. wirkt dann mechanisch klärend auf die übrigen im W. schwebenden Stoffe. Enthält ein Abwasser wenig oder gar keine Stoffe, die mit Kalk einen genügenden Nd. bilden, so mufs ein Zusatz von anderen geschehen, z. B. von schwefelsaurer Thonerde, $FeSO_4$ etc. Die Wirkung dieser Salze ist dann aber nur eine mechanische; organische Substanzen werden nicht mehr gefällt. Vf. erläutert seine

Reinigungsmethode ausführlich an der Abwasserreinigung in Salzuflen, mit besonderer Rücksicht auf organische Stoffe. Aufser Klärung wird auch Berieselung angewendet. (ZAng. **90**. 167—73.) HEFELMANN.

**Wichert u. Löffler,** *Eisenbahnhygiene in bezug auf die Reisenden.* Der erstere Ref. bespricht die Eisenbahnhygiene bezüglich der technischen Einrichtungen (Bau etc.), letztere die Ventilation und Heizung, und die Ermittelung des Ventilationseffektes, welche sich durch $CO_2$-Bestimmungen allein nicht ausführen lasse, weil der $CO_2$-Gehalt der um einen Eisenbahnzug befindlich Luft ein sehr wechselnder sei. Hierbei werden Verss. beschrieben, welche unternommen wurden, um das Ventilationssystem SCHMIDT in Wagen, die zum Verwundetentransport hergerichtet waren, auf seine Brauchbarkeit zu prüfen. Die Luftzu- und -abströmungen wurden möglichst genau an Anemometern abgelesen, welche an den Luftzu- und -abführungskanälen angebracht waren. Der Ventilationseffekt erwies sich zum gröfsten Teil abhängig von der Zuggeschwindigkeit. Der Wind, selbst wenn er der Zugrichtung entgegenwehte, war von geringem Einfluſs, erst bei einer Stärke von 10—12 m Geschwindigkeit war sein Einfluſs bemerkbar. Mehrfach betrug der Luftwechsel das 25fache des Wageninhaltes in der Stunde, u. dabei empfanden die Mitfahrenden durchaus keine Zugluft. Eine gleichmäfsige Erwärmung durch einen aufgestellten Mantelofen wurde nicht erzielt. Bei stehendem Wagen wirken Mantelöfen dagegen ventilierend. Der zweite Punkt ist die Infektionsgefahr, welche den Reisenden droht, und ist bereits eine Ministerialverfügung in Preufsen erlassen, welche die Desinfektion besonders der Schlafwagen anordnet und den Bedürfnisanstalten, sowie dem Trinkwasser auf den Stationen die nötige Sorgfalt zuwendet. Aufser den Infektionskrankheiten sind es auch die Hautkrankheiten, besonders des Kopfes durch Anlegen desselben an die Polster, welche die Beachtung der Hygieniker verdienen. Schliefslich ist von Wichtigkeit das Schwanken und Stofsen der Wagen, welche viele Menschen in ihrer Verdauung erheblich stört. (DVG. **22**. 105—44. Vortrag. XV. Vers. D. Vereins f. öffentl. Gesundheitspflege. Strafsburg.) PROSKAUER.

**Fr. Dornblüth,** *Wasserversorgung und Flufsverunreinigung.* Das Gutachten betrifft die Gefährdung der Rostocker Wasserleitung durch die projektierte Schwemmkanalisation von Güstrow. (DVG. **22**. 145—58. Rostock.) PROSKAUER.

**Albert Weifs,** *Darmtyphus und Wasserleitung.* Vf. sucht nachzuweisen, dafs die im Jahre 1889 in der Stadt Essen und Umgebung herrschende umfangreiche Typhusepidemie auf eine Infektion der Wasserleitung zurückgeführt werden könne. (CGp. **9**. 57—82. März. Düsseldorf.) PROSKAUER.

**F. Greiff,** *Über Kohlenoxydvergiftung bei Teerdestillation.* In manchen Fabriken wird der bei der Destillation des Steinkohlenteeres in der Retorte verbleibende Rückstand, der sogen. Teerpech, zur Gewinnung von Pechdestillaten und Pechkoks noch weiter destilliert. Nach beendigter Destillation und Abkühlung der Retorte erfolgt ihre Entleerung, zu welchem Behufe ein Arbeiter durch das Mannloch in dieselbe steigt u. mit einem Meifsel die Koksmasse abzuschlagen hat. Bei dieser Arbeit verstarb plötzlich ein Arbeiter, und seine Sektion, sowie die Unters. des Blutes stellte fest, dafs eine CO-Vergiftung vorlag. Um die Bildung des CO bei der Pechdestillation, welche bisher zweifelhaft war, zu konstatieren, wurde mit einem noch nicht völlig vergasten Koks ein Vers. gemacht. 400 g desselben ergaben bei der Destillation 20 l Gas, welches 64% H, geringe Mengen $CH_4$, 23% N, 1,2% $CO_2$ und 10,7% CO enthielt. Man kann annehmen, dafs in der Fabrikretorte das CO erst nach Schluſs der Destillation entstanden sei, und zwar bei zu rascher Öffnung der Verschlüsse durch Selbstentzündung des hocherhitzten Pechkoks und Reduktion der gebildeten $CO_2$ zu CO über der noch glühenden Koksmasse. Der Unglücksfall war 14 Tage seit Schluſs der Destillation passiert. Es scheint, als ob in den oberen, zuerst weggeräumten Koksschichten kein CO enthalten war und erst beim Losmeifseln der tiefer gelegenen

*M.* die Ausströmung des daselbst eingeschlossenen Gases stattfand. Nachdem nun durch diesen Fall die bisherige Erfahrung im Betriebe der Pechdestillation mittels stehender Retorten eine Erweiterung dahin erfahren hat, dafs bei dem Zusammentreffen besonders unglücklicher Umstände die natürliche Ventilation in der geöffneten Retorte nicht ausreicht, um Unglücksfälle durch im Koks zurückgebliebene Gase zu verhüten, wird darauf gehalten werden müssen, dafs entweder eine künstliche Ventilation durch Pulsion oder Saugen während der Retortenentleerung angewendet wird, oder dafs man thunlichst zu horizontalen Retorten, die der Ableiter nicht zu besteigen braucht, übergeht. (Vger. **52.** 359—66. April. Mannheim.) PROSKAUER.

**Ed. Cramer,** *Über die Beziehung der Kleidung zur Hautthätigkeit.* Vf. erörtert die Bedingungen der Schweifssekretion und konstatiert, dafs der NaCl-Gehalt des Schweifses (im Mittel 0,358%) ein hinreichend konstanter sei, um aus seiner Kenntnis allein eine annähernd genaue Berechnung der Schweifsmenge anstellen zu können. Die Schweifssekretion wird nur durch Umstände verursacht, welche die gesamte Wärmeökonomie betreffen, und nicht durch lokale Ursachen beeinflufst, woraus auch hervorgeht, dafs sie durch eine direkte Einw. seitens der Bekleidungsstoffe nicht beeinflufst werden kann. Im weiteren wird die Gröfse der Schweifssekretion unter normalen Verhältnissen und bei Arbeitsleistung erörtert. Hierfür wurde Analyse des Schweifses angestellt, welche in der Trockensubstanz 39,72—43,1% NaCl, 60,28 bis 56,81% organische Substanz, 8,59—6,94% Harnstoff, andere Aschenbestandteile 12,09—12,25% ergab. Die Zus. ist offenbar ähnlich dem Harn bei Hunger oder Fleischkost, was aus dem Verhältnis des durch Bromlauge leicht abspaltbaren N zum Gesamt-N und aus der dabei freiwerdenden Wärmemenge gefolgert werden kann (RUBNER, ZB. **21.** 230). Kreatinin wurde in einzelnen Fällen nur gefunden und die $ZnCl_2$-Verb. einer bis jetzt noch nicht näher bestimmten Substanz erhalten; aufserdem sind im Schweifs Fettsäuren in einer Menge vorhanden, welche der Acidität von 6,8 mg $SO_4$ gleichkommt. Es scheint, als ob der Schweifs an einzelnen Stellen des Körpers verschiedene Zusammensetzung aufweise.

Der Schweifs kann als Ausscheidungsweg des N angesehen werden; man mufs beim Menschen bei allen jenen Fällen, in welchen die Einw. hoher Temperaturen oder Arbeitsleistung nicht ausgeschlossen ist, namentlich aber bei Leuten mit mäfsigem oder starkem Fettpolster den Schweifs als ständige Quelle des N-Verlustes ansehen, ebenso gut wie man betont, dafs auch die N-Ausscheidung im Kote bei Stoffwechseluntersuchungen zur Unters. herangezogen werden müsse.

Was nun die Bedeutung der einzelnen Kleidungsstoffe anbetrifft, so ergab sich, dafs die Schweifsbildung an beiden Füfsen eine gleichmäfsige ist. Ein Baumwollsocken enthält stets beträchtlich mehr Kali, als der wollene; Arbeitsleistung beeinflufst das Resultat in keiner Weise; Seide enthielt weniger Schweifsbestandteile, Leinen u. Baumwolle sind gleichwertig, die Reformbaumwolle nimmt mehr Schweifs auf als Wolle. Es wird die Verschiedenheit der Stoffe durch ihre verschiedene Durchgängigkeit der Schweifsbestandteile veranlafst. Die Wolle hat den Vorzug vor den übrigen Kleidungsstoffen, dafs sie die Schmutzbestandteile der Haut in der angenehmsten Weise nach aufsen fördert — allerdings auf Kosten der der Wolle auflagernden Kleidungsstücke. Schliefslich berichtet Vf. noch über die Menge der in der Kleidung sich ablagernden Schweifsbestandteile. Am geringsten ist die Verschmutzung der Unterhose, mehr als doppelt so grofs die des Hemdes, die der Socken beträgt mehr als das 8fache der Unterhose. Man kann also unter gleichen Verhältnissen eine Unterhose 8 Tage, das Hemd 4 und die Socken nur einen Tag tragen; es würde dies einer gleichen Reinlichkeit der Wäsche entsprechen. (AH. **10.** 231—82. Marburg. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

**F. J. Lloyd,** *Über eine Milch von abnormer Beschaffenheit.* (JCh. **57.** 201—4; C. **90.** I. 491.) ARENDT.

**C. P. Kowalkowsky**, *Über die Verbesserung des Mehles.* Da im Handel Mehle vorkommen, welche aus Gemischen guter und verdorbener Mehlsorten bestehen, so hat Vf. Brot aus selbst gemischten Mehlen auf ihren Nährwert untersucht und folgende Resultate erhalten: 1. Brot aus ausschliefslich verschimmeltem Mehle; 2. Brot aus zur Hälfte verschimmeltem Mehle; 3. Brot aus $^1/_2$ verschimmeltem Mehle; 4. Brot aus $^1/_4$ verschimmeltem Mehle und 5. Brot aus $^1/_5$ schlechtem Mehle:

| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. |
|---|---|---|---|---|---|
| Gesamt-N | 1,344 | 1,375 | 1,744 | 1,383 | 1,503% |
| Albumin-N | 0,512 | 0,550 | 0,989 | 0,853 | 1,055 „ |
| Wasser | 50,64 | 49,66 | 49,22 | 49,65 | 49,00 „ |
| Albumin | 3,28 | 3,52 | 6,33 | 5,46 | 6,75 „ |
| Stärke | 40,69 | 41,82 | 40,14 | 40,22 | 40,53 „ |
| Asche | 2,88 | 2,62 | 2,78 | 2,16 | 2,38 „ |
| Fette, Cellulose etc. | 2,51 | 2,38 | 1,83 | 2,23 | 1,44 „ |

In allen fünf Proben ist der Albumingehalt herabgedrückt, der Wassergehalt dagegen abnorm erhöht. Der Albumingehalt ist umgekehrt proportional dem Gehalte an verschimmeltem Mehle. In den analysierten Proben konnte Vf. Ptomaïne nachweisen, jedoch nicht näher charakterisieren. An trockenen Orten aufbewahrt, bemerkte Vf. bald Schimmelbildung an der Oberfläche durch eine Penicilliumart, im Inneren der Brote die Ggw. von Mucor Mucedo, dessen Sporen beim Backen nicht zerstört worden sind. Vf. hält solche Brote für gesundheitsschädlich. (RFa. **3**. 145—46. Warschau.) HEFELMANN.

**C. Simonis**, *Knollen von Stachys tuberifera.* Dieselben kommen neuerdings als Japanknöllchen in den Handel. Es sind kleine weifse Knöllchen, die, in geeigneter Weise zubereitet, wie Edelkastanien schmecken. Die Unters. ergab: 80,4% W., 19,6% Trockensubstanz. In der Trockensubstanz: 0,59 Asche, 12,83 Rohprotein, darin 4,91 Reinprotein, ferner 0,35 Rohfaser, 0,2 Fett, 86,03% Kohlehydrate. Die Kohlehydrate, welche, auf die ursprüngliche Substanz berechnet, 16,86% ausmachen, bestehen hauptsächlich aus Zucker. Der Anbau empfiehlt sich auch in Deutschland. (Pharm. Ztg. **35**. 151; ChZRep. **14**. 87. 29/3.) SACHSSE.

**J. J. Wagner**, *Stachys tuberifera.* Vf. erhielt folgende Zahlen bei der Analyse der Knollen, I in der Frisch-, II in der Trockensubstanz:

| | W. | N-haltige | Stärke | Fett | Kohlehydr. | Cellul. | Asche |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I | 78,83 | 1,5 | 1,67 | 0,18 | 16,57 | 0,73 | 1,02 |
| II | — | 6,68 | 7,71 | 0,82 | 76,71 | 3,38 | 4,70 |

Zum Anbau empfiehlt sich am besten ein leichter, lockerer, etwas sandiger Boden. Man pflanzt anfangs März und beginnt mit der Ernte im November. Die Pflanze liefert mehrere Jahre lang reichen Ertrag. Zur Verwertung als Gemüse werden die Knollen nicht geschält, sondern nur abgewaschen und 12—15 Minuten lang gekocht. (Pharm. Journ. Elsass.-Lothr. **17**. 64; ChZRep. **14**. 87. 29/3.) SACHSSE.

## Mineralogische und geologische Chemie.

**Daubrée**, *Analogien über das Vorkommen des Diamants in den südafrikanischen Ablagerungen einerseits, in den Meteoriten andererseits.* Bekanntlich ist das Muttergestein der südafrikanischen Diamanten eine an Magnesiasilikaten reiche Gesteinsbreccie, eine Eruptivbreccie, wie der Vf. glaubt, welche schwarze Schiefer und sogar Melaphyre durchsetzt, von jüngeren Porphyren aber durchsetzt wird. Die Begleiter des Diamants sind Diopsid, Enstatit, Granat, Glimmer, Wollastonit, Diallag, Zirkon, Ilmenit, Chromit, Rutil, Corund, Apatit, aufserdem Fragmente von Granit, Pegmatit, Schiefer. Dafs der Diamant nicht an Ort und Stelle entstanden sein kann, beweist

das Vorkommen von einzelnen Krystallfragmenten. Vf. hält dafür, daſs der Diamant zusammen mit der ihn bergenden Eruptivbreccie dem Erdinnern entstamme. Dem Studium der Meteoriten hat man gegenwärtig mehr als je allseitiges Interesse zugewandt, weil die Überzeugung Platz gegriffen hat, daſs ihnen zum Teil wenigstens eine unserem tieferen Erdinnern analoge Zusammensetzung zukommen dürfte. Der am 4. Sept. 1886 bei Novo Urci in Rufsland niedergefallene Meteorit besteht vorwiegend aus Nickeleisen und Magnesiasilikaten (darunter viel Olivin) dazu $^1/_{100}$ der ganzen M. aus einem feinen schwarzen Staub von der Härte und Zus. des Diamants. Schon 1846 fanden Partsch und Haidinger in dem ungarischen Meteoriten von Arva eine graphitartige Substanz in regulären Krystallformen. Rose erkannte die Ähnlichkeit derselben mit Diamant. Vor zwei Jahren wurden von Fletcher in dem Meteoriten von Youndegin (Westaustralien) und Cosby Creek ähnliche Krystalle wie in jenem von Arva gefunden (Würfel mit Dodekaëder und abgerundeten Flächen des Tetrakishexaëders). Diese nach Ansicht Fletcher's dem Graphit eigene andere Art der Krystallisation bezeichnete derselbe mit dem Namen Cliftonit. Neuere Unters. Brezina's an dem Arvameteorit haben ergeben, daſs die bis 2,5 mm Kantenlänge erreichenden Graphitkrystalle, die, wie gesagt, schon Rose als Pseudomorphosen nach Diamant deutete, durchweg Hexaëder mit Tetrakishexaëder zeigen, die gleichzeitigen chemischen Unterss. Weinschenk's haben bewiesen, daſs aufserdem in dem Enstatit, Augit, Tridymit und Nickeleisen enthaltenden Meteoriten wirkliche Diamanten vorkommen. Wie nun der in unserer Erdrinde sonst so verbreitete Olivin ein fast unzertrennlicher Begleiter des meteorischen Nickeleisens ist, so nähert wiederum die Ggw. des Diamants in den Meteoriten von Arva, Youndegin und Cosby Creek (auch in dem neuerdings von Sandberger aus der Wüste Atacama [**90**. 700] beschriebenen, aus Olivin, Diopsid und Nickeleisen bestehendem Meteorit. D. Ref.) diese Vorkommnisse mit Bezug auf Zus. den terrestrischen Diamantlagern. Ein weiteres Glied in der Kette dieser Analogien bilden die terrestrischen Nickeleisenmassen von Ovifak (Grönland), die, von Graphit begleitet, in einem Dolerit sich eingeschlossen finden, der aufserdem Olivinknollen, Corund und Spinell führt. Der Graphit in diesem Dolerit beweise das Vorkommen von Kohlenstoff im Erdinnern. „Berücksichtigt man einerseits die Seltenheit der Diamant führenden Ablagerungen auf der Erdoberfläche, andererseits die relative Häufigkeit desselben in den nur zufällig von uns gefundenen, aus den Himmelsräumen niederfallenden Weltkörperteilchen, deren Masse im Vergleich zu der unserer Erde so überaus gering ist, so wird man zu dem Schlusse hingeleitet, daſs auch die inneren Teile unseres Planeten dieses geheimnisvolle Mineral in groſser Menge bergen müssen. Die Eruptionskanäle Südafrikas, welche, obwohl im horizontalen Durchschnitt kaum 30 ha Flächenraum einnehmend, so viele Millionen von Krystallen heraufgebracht haben, lassen den Reichtum ahnen, welcher uns zweifellos stets verborgen und unzugänglich sein wird." (Cr. **110**. 18—24. [6/1.*].) Sauer.

**C. W. Blomstrand**, *Der Monazit vom Ural.* Zur Entscheidung der Frage, welche die Rolle der Thonerde im Monazit spielt, war eine erneute Analyse notwendig, und fand Vf. die Zus. eines sibirischen Monazits von dem Ilmengebirge wie folgt: 1. Probe im Mittel: Phosphorsäure 27,32%, Zinnsäure 0,95, Kieselsäure 1,37, Thorerde 5,55, Cererde 31,31, Lanthanerden 31,86, Yttererden 0,52, Eisenoxyd 0,26, Thonerde 0,13, Kalk 0,55, Wasser 0,41, in Summa 100,23%, für welche Zahlen sich folgende Formel berechnet:

$$100(3RO.P_2O_5) + 13(2RO.SiO_2) + 12H_2O.$$

Die Thorerde könnte hier völlig dem Silikate angehören, so daſs sich folgende aufgelöste Formel ergiebt:

$$20(Ce.La)_2(O_2PO)_2 + 2ThO_4Si + 0{,}6R_2O_4Si + 2{,}4H_2O.$$

Eine andere Probe des Minerals ergab u. a. einen Gehalt von 25,09% Phosphorsäure und 17,82% Thorerde, so dafs die Cererden nicht zur Sättigung der Phosphorsäure hinreichen. Diese Probe ist wahrscheinlich das Gegenstück zu dem von KERSTEN analysierten Monazit und kann man hierfür folgende Formel aufstellen:

$$20(Ce.La)_2(O_2PO)_2 + Th_2(O_2PO)_4 + 5{,}4ThO_4Si + R_2O_4Si + 4H_2O.$$

Die Analyse einer dritten, zum Teil verwitterten Probe führte zur Formel:

$$20(Ce.La)_2(O_2PO)_2 + 1{,}2Th_2(O_2PO)_4 + 7ThO_4Si + 19R_2O_4Si + 6H_2O.$$

Am einfachsten läfst sich nach den erhaltenen Resultaten annehmen, dafs neben den gewöhnlichen Basen (CaO etc.) nur *Thorerde* u. nicht Cer-Yttererden an Kieselsäure, welche niemals fehlt, gebunden vorkommen. Ferner darf aber die Thorerde nicht ausschliefslich dem Silikate zugerechnet werden, da in der Mehrzahl von Fällen die Cer-Yttererden nicht zur Sättigung der Phosphorsäure hinreichen. Man könnte die Monazite je nach dem Gehalt an Thorerde in drei Gruppen einteilen (Gehalt etwa 1 : 2 : 4), in welchen einzelnen Gruppen sowohl norwegische Monazite, als auch solche vom Ural, resp. aus Schweden etc. vertreten sind. Hinsichtlich des chemischen Baues und der Entstehungsweise der Monazite verweist Vf. auf seine Abhandlung (Geol. För. Förhandl. 1887. 175 ff.) und ist noch zu erwähnen, dafs nach Vf. das eingeschlossene Silikat am wahrscheinlichsten erst später durch Verdrängung von Phosphorsäure durch in W. gelöste Kieselsäure entstanden ist, wenn auch eine anfängliche Beimischung des amorphen Silikates zum krystallisierenden Phosphate nicht ausgeschlossen ist. Die Verteilung der Basen auf die beiden Säuren bleibt eine willkürliche, u. kann wohl von einem eigentlichen Thorite im Sinne PENFIELD's nicht die Rede sein. (Jpr. [2] **41**. 266—77. 26/2.) WACHTER.

**L. J. Igelström**, *Arseniopleït, ein neues Mineral der Grube Sjögrufvan (Örebro, Schweden).* Zusammen mit Hausmannit und Rhodonit im Urkalk, von braun- bis kirschroter Farbe, braunrot durchscheinend, anscheinend rhomboëdrisch spaltbar, einaxig, positiv. Das mit 7,8% in nachfolgender Analyse in Rechnung gebrachte $Mn_2O_3$ beruht auf Annahme.

| $As_2O_5$ | $Sb_2O_5$ | MnO | $Mn_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | PbO | CaO | MgO | $H_2O$ | Cl |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 44,98 | Spur | 21,25 | 7,80 | 3,68 | 4,48 | 8,11 | 3,10 | 5,67 | Spur. |

Formel: $2R_2^{II}(O_2AsO)_2.R_2^{III}(O_2AsO)_2.3RO.3H_2O$.

(BMfr. **9**. 1888. 39—44; MJa. 1889. II. 247—48. Ref. MÜGGE.) SAUER.

**L. J. Igelström**, *Barytfeldspate der Mangangruben Sjögrufvan.* Nr. 1 rot, dem Hyalophan von Jakobsberg ähnlich, zusammen mit Granat, Eisenglanz, Hausmannit, Rhodonit; 2 weifs mit Rhodonit und Calcit.

| | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | FeO + MnO | BaO | MgO | CaO | $K_2O + Na_2O$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 61,90 | 15,80 | 5,00 | 9,58 | 1,30 | 0,40 | 6,02 |
| 2 | 54,15 | 29,60 | — | 1,26 | 1,52 | 1,00 | 12,47. |

(BMfr. **11**. 263—64; MJa. 1889. II. 409—10. Ref. MÜGGE.) SAUER.

**Urbain Le Verrier**, *Über ein Vorkommen von Riebeckit führendem Granit von Corsika.* Dieses Gestein tritt massivbildend an der Westküste auf, wo es die schönen unter dem Namen Calangues de Piana bekannten Klippen bildet. Die Hornblende dieses Gesteines zeigt alle charakteristischen Eigenschaften des dem Akmit entsprechenden Riebeckits, insbesondere auch die von allen Hornblenden abweichende optische Orientierung der Elastizitätsaxen $c : a = 4°$. Die Doppelbrechung $n_\varepsilon - n_\gamma$ nahe 0,013.

Dieser z. T. in Epidot umgewandelte Riebeckit bildet lange Prismen erster Aus-

scheidung. Der Feldspat ist Anorthoklas; Albit bildet Schnüre in denselben; Quarz zum Teil pegmatitische Verwachsungen mit Feldspat. In den diesen Granit durchsetzenden schmalen Gängen vergesellschaften sich mit der feingranitischen Gesteinsmasse: Apatit, Astrophyllit, Titanit, Zirkon. (Cr. **109**. 38—39. [1/6. 89.*].) SAUER.

**A. Lacroix**, *Über ein Riebeckit, Astrophyllit, Pyrochlor und Zirkon führendes Gestein von Colorado.* Das Gestein wurde bereits im Jahre 1877 als Arfredsonitgestein beschrieben und tritt gangförmig im Granit der Gegend San Peter's Dome, El Paso auf und führt aufser obigen noch folgende Bestandteile: Fluorit, Biotit, Mikroklin, Albit, Anorthoklas, Quarz. Äufserlich sieht das Gestein bald grob pegmatitisch aus, indem die Hornblenden mehrere Dezimeter Länge erreichen, der Astrophyllit mehr als 15 cm lang wird. Diese Hornblende ist nun sicherlich ihrer überaus bezeichnenden optischen Eigenschaften wegen ebenfalls zum Riebeckit zu stellen, der ‖ c schwingende Strahl tief dunkelblau, ‖ b blaugrün, ‖ a licht gelbgrün. Die Ebene der optischen Axen liegt im Brachypinakoid, doch ist es die Axe gröfster Elastizität a die mit der c-Axe einen Winkel von 3—4° bildet in 010. Die chemische Zus. des Riebeckits von Colorado ist nach KÖNIG die folgende (1), daneben ist die von SAUER an dem Socotraner Riebeckit (**88**. 1128) ausgeführte Analyse gestellt (2):

| | $SiO_2$ | $TiO_2$ | $ZnO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | FeO | MnO | CaO | MgO | $Na_2O$ | $K_2O$ | Glühverl. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 49,83 | 1,83 | 0,75 | Spur | 14,87 | 18,86 | 1,75 | — | 0,41 | 8,33 | 1,44 | 0,20 |
| 2 | 50,01 | — | — | — | 28,30 | 9,87 | 0,63 | 1,32 | 0,34 | 8,79 | 0,72 | — |

Der Unterschied zwischen dem Colorado- und Socotramineral besteht also lediglich in einem verschiedenen FeO- und $Fe_2O_3$-Gehalte. Nebenbei wurden Krokydolithe der verschiedenen Fundorte untersucht u. gleichfalls als zum *Riebeckit* gehörig befunden. Der Astrophyllit ist identisch mit demjenigen vom Langesundfjord. Zirkon u. Pyrochlor sind zuweilen von Fluorit umgeben. Mikroklin wird häufig von Albit überwuchert und verdrängt. Das Gestein ist ein den Eläolithsyeniten entsprechender Natrongranit. (Nach vorstehenden beiden Unterss. hat es den Anschein, dafs dem Riebeckit eine grofse Verbreitung zukommen dürfte, vielleicht in allen Gebieten von Natrongraniten, wo Hornblende sich einstellt. D. Ref.) (Cr. **109**. 39—41. [1/6. 89.].) SAUER.

**Ev. Mallard**, *Über Lussatit, eine neue Varietät krystallisierter Kieselsäure.* Die bekannten wasserhellen Quarze von Pont-du-Château findet man meist von einer etwas milchigen, faserig-kieseligen Substanz gleichmäfsig überzogen, die man für einen faserigen Chalcedon erklären würde, wenn nicht der optische Charakter der Fasern positiv wäre, also wie Quarz, während Chalcedon negativ ist. Andere Eigenschaften unterscheiden die Substanz aber wiederum von Quarz, denn die Dichte ist 2,04, während D. von Chalcedon 2,59, von Tridymit 2,29 und vom Opal, der am nächsten kommt, 1,93—2,09 ist. Der mittlere Brechungsexponent für den Strahl D 1,446. Die Substanz ist fast reine Kieselsäure, verliert jedoch nahe 8% W. Wie sich aus der mkr. Unters. von Querschliffen ergiebt, scheint der Wassergehalt von zwischen den Fasern eingelagertem Opal herzurühren, denn nach starkem Erhitzen war der doppeltbrechende Charakter der faserigen Substanz noch deutlich, eher noch besser als vorher wahrnehmbar. Vf. meint, dafs auch diese möglicherweise wasserhaltig sein könnte und nur nach dem Austreiben des W., wie der Vf. vom Heulandit gezeigt hat, seinen optischen Charakter nicht verändere. Weitere Unters. über diese neue Modifikation krystallisierter Kieselsäure werden in Aussicht gestellt, welche Vf. nach dem Fundorte Lussat benannt hat. Der Lussatit scheint eine ziemliche Verbreitung zu besitzen, denn als weitere Fundorte werden vorläufig angeführt: Cornouailles und die Farör. An letzter Stelle tritt Lussatit fast frei von Opal auf oder auch mit diesem und Chalcedon gemischt. (Cr. **110**. 245—47.) SAUER.

**A. Gorgeu**, *Über die Oxyde des Mangans.* Erster Teil: *Über Psilomelan und Wad.* Die analysierten Psilomelane stammten von Romanèche, aus der Provinz (!) Thüringen und von Locca in Spanien, die Wade von Romanèche und von Giefsen,

ein dritter von unbekanntem Fundorte. In den Psilomelanen übernimmt lediglich eine Manganoxyverbindung die Rolle der Säure, es sind mangansaure Salze von der Formel $3(MnO_2)RO$; in dem ersten Vorkommen R = Mn und Ba, im zweiten Mn, Ba, Ca, K, im dritten Mn, Ba, Na. Alle Psilomelane sind wasserhaltig. Unter den drei Wadvorkommnissen erwies sich das von Romanèche und vom unbekannten Fundorte als krystallinisch, eine Eigenschaft, die man vom Wad bisher nicht kannte. Die Kryställchen sind doppelbrechend, doch gestattete deren Kleinheit bisher nicht eine Formbestimmung. Wie die Psilomelane erwiesen sich die unters. Wade als Salze der Mangansäure und sind zu beziehen auf $3MnO_2.RO + 3HO$, bez. $3MnO_2.RO + HO$. (Cr. **110**. 247—49.) SAUER.

L. **Bourgeois**, *Über die Darstellung des krystallisierten basischen Kupfernitrates und seine Übereinstimmung mit Gerhardtit.* Durch Erhitzung mit Harnstoff gelang es dem Vf. früher (**87**. 93), krystallisierte Carbonate darzustellen, z. B. solche von Ca, Ba, Sr etc. Indem nun der Vf. eine Lsg. von äquivalenten Mengen von Cu-Nitrat und Harnstoff im zugeschmolzenen Rohre erhitzte, erhielt derselbe blaugrüne rhombische Blättchen, welche in allem mit Gerhardtit, dem von WELLS und PENFIELD entdeckten Minerale übereinstimmen. Zur künstlichen Darst. erhitzten die Genannten eine Lsg. des gewöhnlichen Nitrates mit Kupferfeiligt, erhielten dabei ein dem Gerhardtit ähnliches, jedoch monoklines Salz. Vf. wiederholte diesen Versuch, konnte aber nur die Bild. von dem Gerhardtit gleichen Kryställchen beobachten. Übrigens findet auch eine Ausscheidung des basischen Nitrates statt, wenn man eine Lsg. des neutralen Salzes auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft und das nicht zersetzte, mit auskrystallisierte neutrale Salz durch Auslaugen mit W. entfernt. (Cr. **110**. 541—43. [10/3.*].) SAUER.

A. **Lacroix**, *Über die Mineralien führenden Cipoline und die Werneritgesteine von Ariège.* Den Gneisen oder gneisähnlichen Gesteinen eingeschaltet, gestatten die Cipoline wegen ihres Mineralreichtumes einen Vergleich mit denjenigen von Pargas und New-York, denn sie führen: Humit und Klinohumit, Magnesiaspinell, Corund, Rutil, Amphibol, Pargasit, Pyroxen, Phlogopit, Brucit und Chrysotil, die Humite überwachsend, Skapolith, Apatit, Titanit, Zirkon, Granat, Idokras, Orthoklas, Mikroklin, Oligoklas, Anorthit, Quarz, Klinochlor, Turmalin, Pyrit, Magnetkies, Blende, Bleiglanz. Diese Mineralien sind in den Kalken teils zerstreut, teils angereichert, und zwar in bestimmten Kombinationen, die einerseits durch diejenige: roter Humit, Brucit, Spinell, andererseits durch diejenige von Pargasit, Spinell, gelber Humit gekennzeichnet sind.

An ihren Grenzen gehen die Glimmerkalke besonders zu Arignac und Mercus in Pyroxengneise mit Wernerit und Amphibolite über. An anderen Stellen, zu Arnave und Càzenave bilden die Cipoline untergeordnete, gleichsinnig mit den sie einschließenden Gneisen aufgerichtete Bänkchen und enthalten abgerundete Krystalle von Skapolith, Pyroxen, Oligoklas und Titanit; nach den Saalbändern reichern sich diese Mineralien an, ja man trifft Einlagerungen dieser Kombination im Gneise, der überhaupt im Kalk fehlt; zuweilen bestehen dieselben aus Wollastonit, Pyroxen, Skapolith (Wernerit) und Granat. An der Nordflanke des Pic von Barthelemy wurde ein Olivin führender Amphibolit gefunden. Alle Gesteine zeigen deutlichste Spuren mechanischer Einwirkungen, die Cipoline besonders häufig Zerbrechungen an den Krystallen. (Cr. **110**. 54—55. [6/1.*].) SAUER.

J. **Caralp**, *Über einen pyrenäischen Kersanton, sein Alter und seine Beziehungen zum Ophit.* Das schon äußerlich sichtbar stark zersetzte Gestein besteht aus Plagioklas und Biotit und besitzt eine körnige Struktur; an mikroskopischen primären Bestandteilen enthält das Gestein Olivin und Augit; dazu kommen noch, zum Teil sicher sekundärer Entstehung: Magnetit, Eisenglanz, Quarz, Pyrit, Calcit. Augit u. Olivin füllen die Lücken zwischen den Plagioklasleisten aus und erzeugen so die

spezifisch optische Struktur. Diese strukturelle Übereinstimmung mit gewissen Ophiten veranlafst nun den Vf. sofort zu der Behauptung, der Glimmer des angeführten Kersantons sei aus Hornblende oder Augit hervorgegangen und das Gestein im Grunde nichts als ein stark veränderter Ophit, d. h. Diabas. Aus den Lagerungsverhältnissen läfst sich mit Sicherheit erkennen, dafs derselbe zu Anfang der Juraperiode emporstieg. (Cr. **110**. 599—602. [17/3.*].) SAUER.

**P. Termier**, 1. *Die Eruptionsreihe von Mézenc und Meygal.* 2. *Über das Vorkommen von Ägirin in den Phonolithen von Velay.* In der ersten Mitteilung wird die folgende Reihenfolge von Eruptivmassen in genannten Gebieten festgestellt für Mézenc: Andesitische untere Trachyte und Phonolithe; Plagioklasdolerite; Andesite; obere Trachyte und Phonolithe; Basalte der Plateaux; für Meygal: untere Basalte, untere Trachyte und Phonolithe, Glimmer und Hornblende führende Andesite, Basalte mit grofsen Krystallen, obere Phonolithe, Basalte der Plateaux. Der in dem Phonolith von Meygal vorkommende Ägirin hat eine intensiv grüne Farbe, ist in seiner Längsrichtung stets negativ und besitzt eine Auslöschung von nahe 5°, und läfst sich so durch diese Merkmale von dem mit vorkommenden normalen Augit unterscheiden. (Cr. **110**. 730—33. [31/3.*].) SAUER.

**H. Boursault**, *Über die Zusammensetzung einiger Gesteine des nördlichen Frankreich.* Vf. weist darauf hin, dafs gewisse, in der Kreide wie auch im Tertiär verbreitete konkretionäre Massen ihre Festigkeit nicht einer bestimmten Zus., sondern zum Teil rein physikalischen Differenzierungen der Massen verdanken. (Cr. **110**. 733—35. [31/3.*].) SAUER.

**St. Meunier**, *Chemische Untersuchungen über fossile Schalen von Foraminiferen, Mollusken, Crustaceen.* Gröfsere Mengen von Nummulites laevigata wurden mit HCl zers., ein leicht von gröberen Rückständen abzuschlämmender flockiger Rest verhielt sich beim Austrocknen ähnlich wie Thonsubstanz, bräunte und schwärzte sich jedoch beim Erhitzen und gab 16% organische Substanz von der Zus.:

| C | H | N | O (aus der Differenz) |
|---|---|---|---|
| 64 | 5 | 12 | 19. |

Vielleicht stellt dieselbe ein Residuum der ehemaligen tierischen Substanz dar, denn sie fand sich auch in noch verschiedenen Kalkfossilien. (Cr. **110**. 597—99. [17/3.*].) SAUER.

**Schweissinger**, *Marienborner Eisen-Schwefelquelle.* Vf. hat die ältere Analyse eines unbekannten Autors der Revision unterzogen und nachstehende Zus. der Quelle Marienborn in Bad Marienborn bei Schmeckwitz i. S. ermittelt in 10 000 Tln.

| | |
|---|---|
| Schwefelwasserstoff | 0,0055 |
| Zweifach kohlensaures Eisenoxydul | 0,9590 |
| Zweifach kohlensaures Manganoxydul | Spur |
| Zweifach kohlensaurer Kalk | 0,284 |
| Schwefelsaures Kali | 0,174 |
| Schwefelsaures Natron | 0,576 |
| Schwefelsaurer Kalk | 5,624 |
| Chlornatrium | 0,116 |
| Dreibasisch phosphorsaurer Kalk | 0,052 |
| Kieselsäure | 0,149 |
| Thonerde | Spur |
| Organisches | Spur |
| Kohlensäure | 1,062 |
| | 9,2985. |

Die alte Analyse gab irrtümlich 1,828 zweifach kohlensaures Eisenoxydul an. (PCH. **31**. 157—58. Dresden.) HEFELMANN.

**J. Thoulet**, *Über die Löslichkeit einiger Substanzen im Meerwasser.* Bimsstein von Lipari, Schalen von Pectunculus pilosus und Cardium edule, abgestorbene Stöcke

des Korallengenus Cladocora, endlich Globigerinen wurden durch Zerkleinerung und Siebung auf gleich grofse Fragmente gebracht, unter ganz gleichen Bedingungen mit Meerwasser behandelt (etwa 5 Mon. lang, jeden Tag geschüttelt und jede Woche das W. erneuert), dasselbe Material wurde gleichzeitig unter gleichen Bedingungen der Einwirkung von Süfswasser ausgesetzt.

Die Resultate sind folgende:

Die Löslichkeit beträgt in Grammen pro Tag und Quadratdezimeter in Meerwasser (A), in Süfswasser (B) für:

| | Bimsstein | Muschelschalen | Korallen | Foraminiferen |
|---|---|---|---|---|
| A. | 0,000 105 | 0,000 039 | 0,000 201 | 0,000 137 |
| B. | 0,000 832 | 0,001 843 | 0,003 014 | 0,003 091. |

Bekanntlich reagiert das Meerwasser alkalisch, das Süfswasser enthält aber immer etwas freie $CO_2$; daraus erklärt sich die auffallend energischere Einwirkung des letzteren auf die angewandten Substanzen. (Cr. **110**. 652—54. [24/3*.].) SAUER.

## Analytische Chemie.

**Ed. Donath**, *Zur Bestimmung und Trennung des Tellurs.* Bei der vergleichenden Prüfung der Methoden zur Bestimmung des Te hat Vf. die Beobachtung gemacht, dafs an Stelle der $SO_2$ zur Ausfällung aus salzsaurer Lsg. hydroschweflige Säure geeignet ist; in Ggw. vieler Metalloxyde ist jedoch dieses Verfahren nicht anwendbar. Als empfehlenswert erwies sich von älteren Methoden besonders die Ausfällung des Te in alkal. Lsg. durch Traubenzucker. Zur expeditiven Bestimmung und Trennung in Schlichen und den wichtigsten Tellurmineralien, die neben quarziger Gangart insbesondere noch Fe, Cu, Bi, Pb, Zn, S und As enthalten, empfiehlt Vf. schliefslich folgenden Weg: 3—4 g feinst gepulverten Schliches wurden in einer Porzellanschale mit möglichst wenig, in kleinen Anteilen zugefügter konz. $HNO_3$ oxydiert und die dickbreiige M. vorsichtig bis zum völligen Abrauchen der überschüssigen $HNO_3$ erhitzt, ohne dabei die Nitrate von Cu, Fe und Bi zu zersetzen. Die trockene M. wird zerrieben, mit konz. NaOH befeuchtet, und nach halbstündigem Digerieren wird noch etwas NaOH und W. zugefügt. Die Fl. wird abfiltriert und durch höchstens 20 Minuten langes Kochen mit reiner Traubenzuckerlsg. Te gefällt und als solches oder als $TeO_2$ bestimmt. Resultate genau. (ZAng. **90**. 214—17. Brünn.) HEFELE.

**O. Reitmair**, *Die „Citratmethode" der Phosphorsäurebestimmung. III.* (vgl. **90**. I. 293). Als Schlufsfolgerungen der früheren Verss. hatte Vf. als wesentliche Grundbedingungen für die Citratfällung die Anwendung eines Überschusses von Ammoncitrat u. die Anwendung eines dementsprechenden Überschusses von Magnesialsg. gefordert. Als Ergebnis seiner jetzigen umfangreichen Verss. fügt Vf. noch folgendes hinzu. 1. Das Aufschliefsen der Phosphate mit HCl hat für die Citratfällung den Nachteil, dafs der erhaltene Nd. mit $SiO_2$ stark verunreinigt wird. 2. Das Aufschliefsen mit $H_2SO_4$ ergiebt eine $SiO_2$-arme Lsg.; trotzdem ist jeder Nd. wahrscheinlich mit 1 mg $SiO_2$ verunreinigt. 3. Auch bei bedeutendem Überschufs von Ammoncitrat und sehr geringem CaO-Gehalt der Lsg. (Superphosphate) enthält der geglühte Nd. mehrere Milligramme CaO als Pyrophosphat, und ist der dadurch bedingte Plusfehler des gewogenen $Mg_2P_2O_7$ auf 1—2 mg zu schätzen. 4. Die Ggw. von Mn-Salzen übt denselben Einfluls aus. 5. Die Verunreinigung des Nd. durch $Fe_2O_3$ und $Al_2O_3$ ist in $SiO_2$-armen, schwefelsauren Lsgg. der Phosphate sehr gering, auch bei Ggw. grofser Mengen dieser Oxyde; dieselben verzögern jedoch die Ausfällung. 6. Eine geringe Verunreinigung des Nd. mit $Mg(OH)_2$ ist bei der Citratfällung immer zu erwarten; dieselbe ist am geringsten, wenn in 2,5 % ammoniakalischer Lsg. gefällt wird, und kann nur bei Fällungen in annähernd neutraler Lsg. und bei Ggw. gröfserer Mengen

von Alkalisalzen bedeutend werden. 7. Allen diesen Verunreinigungen steht die unvollständige Ausfällung der Phosphorsäure gegenüber, welche im günstigsten Falle 1—2 mg $Mg_2P_2O_7$ entspricht. 8. Bei Kontrollierung der Citratfällung durch die Molybdänmethode ist bei $SiO_2$-reichen Substanzen auf die Aufschliefsbarkeit Rücksicht zu nehmen. Bei Anwendung der Citratmethode für die Bestimmung des wasserl. $P_2O_5$ der Superphosphate beträgt die Differenz nach den Verss. des Vf.'s $\pm$ 2 mg = $\pm$ 0,128 %, und der Minusfehler ist hauptsächlich bei niedrigem $P_2O_5$-Gehalt zu erwarten. (Vorschrift: 1 g Substanz, 5 g Citronensäure, 25 ccm Magnesialsg., $NH_3$-Gehalt der Fl. 2,5 %.) Für Thomasschlacken u. Rohphosphate ist auch beim Arbeiten mit schwefelsauren Lsgg. ein Plusfehler zu erwarten, der in $SiO_2$- und Mn-armen Lsgg. sehr gering sein kann, für dessen Gröfse sich jedoch kein Durchschnittswert feststellen läfst. (ZAng. **90**. 196—210. Bonn. Landw. Vers.-Stat.) HEFELMANN.

**Joh. Thiele**, *Analytische Beiträge zur Kenntnis von Antimon und Arsen.* a) Trennung und Bestimmung des Antimons als Metall. Da beim Auswachsen des met. Antimons stets mehr oder weniger bedeutende Mengen von demselben in Lsg. gehen und das Metallpulver, das zur Wägung gelangt, immer eine teilweise Oxydation erleidet, so ist das Verfahren nicht genau. Die mitunter gefundene Übereinstimmung rührt daher, dafs die genannten Fehler sich in diesen Fällen ausgeglichen hatten. Das gefällte Sb ist aufserdem immer Sn-haltig. Um die Auflsg. beim Auswaschen zu umgehen, kann man dasselbe in einer H-Atm. bei Ggw. von elektrolytisch gefälltem Eisen vornehmen, wodurch aber die Methode ihren Hauptvorzug verliert, das Sb in eine direkt wägbare Form zu bringen und eine Trennung von Sb und Fe erforderlich macht. Letztere geschieht durch Behandlung des Gemisches mit einer Lsg. von S in Kalilauge und Trennung der Sb-Lsg. vom Eisen durch ein Asbestfilter. Bei dem Vers., das Sb im Filtrate nach BUNSEN's Vorschrift mittels Cl und Br als $Sb_2S_5$ zu bestimmen, gelangte Vf. zu Beobachtungen, welche ihn zu Verss. b) „Über die Bestimmung des Antimons als Pentasulfid" veranlafsten. Es ist nicht möglich, aus Sb-Lsgg. durch $H_2S$ reines $Sb_2S_5$ zu gewinnen. Der Nd. enthält vielmehr $Sb_2S_5$ beigemengt, weshalb die Methode zu niedrige Werte ergab.

c) Unterphosphorige Säure als Reagens auf Arsen. Die Reduktion von As-Verbb. durch unterphosphorige Säure vollzieht sich besonders leicht in stark salzsaurer Lsg.; man kann As damit neben Sb und Sn rasch nachweisen. In schwefelsaurer Lsg. gelingt die Rk. nicht, wahrscheinlich wird nur das $AsCl_3$ von $H_3PO_2$ reduziert. Während auf diese Weise noch 0,05 mg $As_2O_3$ in 5—10 ccm Fl. nachweisbar sind, läfst sich wegen der geringen Affinität des Jods zum As die Empfindlichkeit obiger Rk. durch Zusatz eines Kryställchens KJ bis auf 0,025 mg $As_2O_3$ steigern. Störend bei dieser Rk. würde nur die Ggw. von Cu wirken. Bei Anwesenheit von Bi und Sb bringt man den Nd. durch Bromsalzsäure in Lsg. u. prüft das Filtrat auf As, unterläfst aber den Zusatz von KJ. Bei Fe-Ggw. mufs die zu prüfende Fl. vor dem Zutritt von Luft geschützt werden. Die Rk. ist wegen der leichten Oxydierbarkeit des gefällten trockenen As in seinem fein verteilten Zustande nicht quantitativ, auch nicht zur Trennung vom Sb und Sn und zur Desarsenierung von HCl zu verwerten.

d) Über die Benutzung des MARSH'schen Apparates zum Nachweise von Arsen neben Antimon. Läfst man im MARSH'schen Apparate verd. reine HCl zu möglichst S-freiem, nur auf elektrolytischem Wege hergestellten Eisentropfen, so entsteht auf Zusatz von $SbCl_3$ kein Sb-Spiegel, weil kein $SbH_3$ sich entwickelt. Bei Ggw. von $As_2O_3$ oder $As_2O_5$ allein im Apparate wird die Hauptmenge des As reduziert und gefällt und nicht in $AsH_3$ übergeführt. Der Verlust von 90 % As wurde auf ca. 6 % vermindert, als das Fe durch nicht platinisiertes Zn ersetzt wurde; letzteres hebt also die Empfindlichkeit der Rk. Bei gleichzeitiger Ggw. von As u. Sb in dem mit Fe u. HCl beschickten Apparate wird die Empfindlichkeit noch gröfser (durch die Ggw. von $SbCl_3$, von 0,1 mg As allein auf 0,015 mg As), ohne dafs dabei $SbH_3$ sich ent-

wickelt. Hiernach bietet das elektrolytisch dargestellte Fe ein Mittel, um im MARSH'schen Apparate As neben Sb nachzuweisen, was bei Benutzung von Zn, selbst bei Ggw. von $Fe_2Cl_6$, nicht der Fall ist. Zwischen Fe und Zn steht Sn, welches nur Spuren von $SbH_3$ zur Entwickelung gelangen läfst.

e) Über die Anwendung platinierten Zinks im MARSH'schen Apparate. Wie $PtCl_4$ die Schärfe des As-Nachweises herabsetzt, so beeinträchtigt auch das vorher platinierte oder versilberte Zink die MARSH'sche Rk. Wo es sich also um die Erkennung von Spuren As handelt, wird man nicht platiniertes Zn und Salzsäure anwenden.

f) Über die Fällung der Arsensäure durch Schwefelwasserstoff. Die Vers. bestätigen die Angaben von BRAUNER und THOMICZEK (**88**. 31) und MACCAY (**88**. 197. 537. 1325). In raschem Strome und in der Kälte eingeleitet, wird durch $H_2S$ aus salzsaurer Lsg. von reinem $As_2O_5$ ein Gemenge von wenig $As_2S_5$ u. viel $As_2S_3$ abgeschieden. Ähnlich verhält sich ein rascher $SH_2$-Strom, welcher durch $H_2O$-Dampf verdünnt ist, gegen h. $As_2O_5$-Lsgg. Will man reines $As_2S_5$ erhalten, so muſs man einen raschen $SH_2$-Strom durch h. $As_2O_5$-Lsg. hindurchtreiben und darf bei gleichzeitiger Vornahme mehrerer Fällungen nicht denselben Gasstrom aus einem Gefäſse in ein oder mehrere mit diesem verbundene Fällungscylinder überleiten. (Diss. Halle. 1890; ApZ. 5. 86—87. 2/4.) PROSKAUER.

**R. Zaloziecki**, *Eine neue Methode zur Bestimmung der Ferrocyansalze und des Gehaltes der Blutlaugenschmelze.* NAVALL und SISSON hatten bereits Vers. angestellt, mittels des Zn-Salzes Ferrocyannatrium aus den Sodalaugen abzuscheiden; die Zers. des Na-Salzes sollte mit $ZnCO_3$ unter Einleiten von $CO_2$ bewerkstelligt u. das gefällte Zinkeisencyanür weiter direkt oder indirekt in das K-Salz verwandelt werden. Der entstehende Zn-Nd. erwies sich jedoch stets als Na-haltig. Verf. hat nun beobachtet, daſs sich diese Rk. zur Bestimmung der Ferrocyansalze und der Ausbeute der Blutlaugenschmelze verwerten läſst. Die durch das Zn ausgeschiedene äquivalente Menge Na oder K aus den Ferrocyansalzen setzt sich in $Na_2CO_3$, bezw. $K_2CO_3$ um und kann leicht alkalimetrisch bestimmt werden. Vf. hat ermittelt, daſs die Zers. des Na-, bezw. K-Salzes in h. Lsg. sich stets nach folgender Gleichung vollzieht:

I. $3Na_4FeCy_6 + 2ZnCO_3 = 2Zn_2FeCy_6 + Na_4FeCy_6 + 4Na_2CO_3$;

II. $3K_4FeCy_6 + 2ZnCO_3 = 2Zn_2FeCy_6 + K_4FeCy_6 + 4K_2CO_3$.

Alkalisulfate und auch Chloride im Überschuſs bewirken die Bildung einer Zn-reicheren Verb.; durch einen Überschuſs an Alkalicarbonat wird dagegen der Einfluſs der Sulfate und Chloride aufgehoben. Zur Unters. der Blutlaugenschmelze verfährt Vf. folgendermaſsen. 10 g Schmelze löst man in 100 ccm W., bestimmt in 25 ccm die Alkalinität mit Normalsäure und Methylorange. 50 ccm versetzt man mit 10 g feuchtem $ZnCO_3$, leitet $^1/_2$—1 Stunde $CO_2$ unter Erhitzen ein, füllt nach dem Erkalten bis auf 100 ccm auf und titriert die Hälfte davon mit $^1/_{10}$ Normalsäure, nachdem man zuvor die für die Alkalinität des Schmelzauszuges gefundene Anzahl Kubikzentimeter Säure zugesetzt hat. Die Ggw. von ZnS (aus $K_2S$ und $ZnCO_3$ entstanden) ist ohne Einfluſs auf die Genauigkeit der Titration. — Vf. bezeichnet seine Methode als expeditiver und besser als die von ZALKOWSKY, ZESCHHORN, DE HAËN und BOHLIG angegebenen Verfahren. (ZAng. 210—14. Zürich. Chem.-techn. Labor. Polytechn.) HEFELMANN.

**Edgar F. Smith** und **Lee K. Frankel**, *Elektrolytische Trennungen* (**90**. I. 298). *Kadmium* läſst sich in Cyankalilsg. leicht von Kupfer, Zink und Kobalt trennen, nicht aber von Nickel, von dem immer ein Tl. sich mit dem Kadmium ausscheidet. — Es gelang, *Quecksilber* von Zink und Nickel in Cyankalilsg. zu trennen, schwierig ist die Trennung von Kobalt und nur in Ggw. von wenig Cyankalium vollständig. In Cyankalilsg. kann auch *Silber* vollständig von Kupfer, Zink, Nickel und Kobalt getrennt werden; von letzterem Metall nur bei Anwendung von wenig Cyankalium. —

Die Trennung von Kupfer und Kadmium in Ggw. von freier $H_2SO_4$ gelang bei Anwesenheit von ziemlich viel Säure unter Anwendung eines schwachen Stromes. (AmCh. **12**. 104—12. Univ. of Pennsylvania.) BODLÄNDER.

**Plugge**, *Die Cocainreaktion von Lerch und Schärges mittels Eisenchlorid.* Beim Kochen von Cocain (bezw. seines Chlorhydrates) mit einem Tropfen $Fe_2Cl_6$ soll die gelbe Fl. intensiv rot werden, da sich das Cocain in Ecgonin, Methylalkohol und Benzoësäure spaltet, welche letztere in Verb. mit dem Eisen die Rötung giebt (**89**. II. 814). Nach Vf. tritt die nämliche Rotfärbung aber auch beim Kochen des $Fe_2Cl_6$ für sich allein ein. Eine gute Rk. auf Cocain ist bis jetzt noch nicht vorhanden, aber in Anbetracht der zunehmenden Cocainvergiftungen wünschenswert. Am besten ist noch die Rk. von GIESEL mit $KMnO_4$ und konz. $H_2SO_4$ (obschon wenig scharf u. charakteristisch), dagegen sind die Rkk. nach ARNDT, GREITHERR, MEZGER als ganz oder beinahe wertlos zu betrachten. (NedPh. 1890. 82; PZtg. **35**. 213. 5/4.) PROSK.

**R. Mohler**, *Nachweis von Benzoësäure in Nahrungsmitteln.* Man verfährt z. B. bei Bier folgendermaſsen: 100 ccm der Fl. werden auf dem Wasserbade zur Sirupskonsistenz verdampft, wobei man etwas Soda zusetzt, um die Verflüchtigung der Benzoësäure mit den Wasserdämpfen zu verhindern. Dem Extrakt setzt man etwas HCl bis zur sauren Rk. hinzu, mischt gewaschenen Sand hinzu und erschöpft mit ungefähr 20 ccm Ä., was man dreimal wiederholt. Die ätherischen Fll. werden vereinigt und eingedunstet. Der Rückstand wird mit 2 ccm konz. Schwefelsäure befeuchtet u. auf ungefähr 240° bis zur reichlichen Entwicklung von Dämpfen erhitzt. Die M. verkohlt durch Zerstörung der vom Ä. aufgelösten Extraktivstoffe. Man fügt dann in kleinen Portionen einige Krystalle von Natriumnitrat hinzu, wobei sich die Fl. aufhellt und fast vollständig farblos wird. Man läſst abkühlen und gieſst die schwefelsaure Fl. in einen Überschuſs von ammoniakhaltigem W. Ist Benzoësäure vorhanden, so bemerkt man schon eine leichte gelbe Färbung, welche durch Zusatz eines Tropfens Schwefelammonium in rotbraun übergeht. Die Rk. beruht auf der Bildung von m-Dinitrobenzoësäure und deren Reduktion durch Schwefelammonium zu m-diamidobenzoësaurem Ammonium. (BPar. [3.] **3**. 414—16.) SACHSSE.

**J. Morpurgo**, *Neue Reaktion zum Nachweise des Nitrobenzols.* Zum Nachweise desselben im Bittermandelöl erwärmt Vf. eine Probe mit $MnO_2$ und $H_2SO_4$, wobei Nitrobenzol seinen Geruch nicht verliert; später riecht das Gemisch nach Zimmtöl. Echtes Bittermandelöl dagegen entwickelt unter gleichen Umständen einen unangenehmen, später gänzlich verschwindenden Geruch. — Zur Ermittlung von Nitrobenzol in Likören, Seifen etc. schlägt Vf. folgenden Weg ein: In eine kleine Porzellanschale bringt man zwei Tropfen reiner flüssiger Carbolsäure (10 W. auf 100 kryst. Carbolsäure), drei Tropfen W. und ein erbsengroſses Stück KOH, erwärmt das Gemisch vorsichtig und giebt einige Tropfen eines Gemisches von W. und Nitrobenzol hinzu. An den Rändern der Fl. erscheint ein karminroter Ring, welcher auf Zusatz konz. Chlorkalklsg. smaragdgrün wird. — Zum Nachweise des Nitrobenzols in Gemischen dampft Vf. Fll. zuerst auf ein kleineres Volum ein, giebt etwas $Ca(OH)_2$ hinzu, läſst erkalten und extrahiert mit Ä. Das trockene Ä.-Extrakt schüttelt man mit sehr wenig W. gut durch und verfährt wie oben. Seifen behandelt man mit überschüssigem $Ca(OH)_2$ und extrahiert mit Ä. — Weder ätherische Öle, noch andere aromatische Verbb. stören oder liefern obige Rk. (PP. **23**. 258—59.) HEFELMANN.

**G. Heppe**, *Über die Nachweisung von künstlichem Bittermandelöl in echtem Bittermandelöl.* Künstliches Bittermandelöl, Benzaldehyd, wird bekanntlich zur Verfälschung des echten Bittermandelöls benutzt. Benzaldehyd, aus Chlortoluol dargestellt, enthält stets noch geringe Mengen chlorhaltiger Nebenprodd., auf deren Nachweis sich folgendes vom Vf. ausgearbeitetes Verfahren stützt: Man läſst das fragliche Öl *tropfenweise* in das schmelzende Gemisch von 2 Tln. chlorfreiem $KNO_3$ und 1 Tl. chlorfreiem NaOH oder KOH fallen, wobei sich jeder Tropfen entzündet

und durch Umrühren mit einem starken Pt-Stab unter die Oberfläche der Schmelze gebracht wird. Nachdem letztere vollständig weifs geworden, gießt man sie noch h. auf ein Stück blankes Blech aus, löst einen Tl. in W. und prüft nach Übersättigen mit $HNO_3$ mittels $AgNO_3$ auf Cl. Etwa gefälltes AgCl wird getrocknet und zur Zers. etwa beigemengtem AgCN geglüht, mit $KNaCO_3$ geschmolzen, die Schmelze in W. gel., mit $HNO_3$ übersättigt und mit $AgNO_3$-Lsg. geprüft. (CAz. **8**. 131—32. Leipzig-Lindenau.) HEFELMANN.

**Léo Vignon**, *Bestimmung des Acetons im Methylalkohol.* Der zum Denaturieren des Alkohols gebrauchte Holzgeist soll 20—30% Aceton enthalten, zu dessen Bestimmung man die Methode von KRÄMER (**80**. 427) anwendet. Vf. hat nun gefunden, daſs diese Methode sehr schwankende Resultate je nach ihrer Ausführung giebt, und empfiehlt das Einhalten der folgenden Vorschrift. Man l. 5 ccm des zu prüfenden Holzgeistes in ungefähr 200 ccm W. und verd. auf 250 ccm. Man bringt dann in ein in Kubikzentimeter geteiltes Meſsgefäſs 10 ccm Doppeltnormalnatronlsg. (2NaOH in 1 l), und 5 ccm des Gemenges von Holzgeist und W. (entsprechend 0,1 ccm Holzgeist). Nach dem Umschütteln setzt man 5 ccm Doppeltnormaljodlösung (254 g J, 332 g KJ in 1 l) hinzu u. schüttelt abermals sofort um. Das Jodoform schlägt sich in schwefelgelben Flocken nieder. Man behandelt das Gemenge mit 10 ccm alkoholfreiem Ä., beobachtet das Volum desselben, dampft 5 ccm im luftleeren Raume ein und wägt den Rückstand. (Cr. **110**. 534—36. [10/3.*]) SACHSSE.

**Edo Claassen**, *Bestimmung der Citronensäure in Pflanzenteilen.* Man zieht die Pflanzenteile mit ammoncarbonat- und ammonhaltigem W. aus, dampft etwas ein, fällt mit Bleiacetat, kocht den trockenen Nd. mit starkem A. aus, verteilt ihn in W., zersetzt mit $H_2S$ und filtriert unter Auswaschen. Das Filtrat dampft man zu dünnem Sirup ein, versetzt diesen mit Salmiak, überschüssigem Ammon und Chlorcalciumlsg., sowie mit dem dreifachen Volum A. Den entstandenen Nd. wäscht man mit einer Mischung von A. und W. (3 : 1) aus, l. ihn, nachdem der A. durch Austrocknen entfernt ist, in h., stark verd. HCl, filtriert nach dem Erkalten, setzt $NH_3$ im Überschuſs zu, filtriert wieder und dampft das Filtrat auf dem Wasserbade zur vollständigen Trockne. Den Rückstand nimmt man in ammonhaltigem sd. W. auf, filtriert sofort durch ein gewogenes Filter und wäscht mit h. W. aus. Das Filtrat wird aber nochmals dem Eintrocknen etc. unterworfen, um vielleicht noch vorhandene kleine Mengen zu gewinnen, welche dann ebenfalls auf einem Filter gesammelt werden. Aus dem so erhaltenen Calciumcitrat berechnet man die Menge der Citronensäure. (Pharm. Rundsch. **8**. 60. ChZRep. **14**. 86. 29/3.) SACHSSE.

**H. Pellet**, *Rübenuntersuchung.* Vf. verteidigt sich gegen CLAASEN in Form eines offenen Briefes an diesen. CLAASEN hat behauptet, um genaue Resultate für den Zuckergehalt in der Rübe zu erzielen, solle man die A.-Methode anwenden, da die W.-Methode fehlerhaft sei, indem der Pluszucker bei Ggw. des Bleiessigs und Alkohols fällbar sei und nicht bei Ggw. von Bleiessig und W. Vf. bespricht nun die günstigen Resultate, die von ihm und anderen nach seiner W.-Methode erhalten worden sind, und sucht CLAASEN bei seiner Ausführung der Methode Fehler nachzuweisen. (DZJ. **15**. 370—74. 21/3.) SACHSSE.

**Alexander Herzfeld**, *Die Bestimmung des Zuckergehaltes der Handelsware.* Die am 29. Mai 1889 in Leipzig abgehaltene Gen.-Vers. d. Ver. f. Rübenzucker-Ind. verhandelte über den Stand der Invertzucker- und Raffinosebestimmung und faſste den Beschluſs, es sei dringend geboten, dahin zu wirken, daſs die beteiligten Handelschemiker allgemein anzuwendende Methoden vereinbarten und sich darüber entschieden, ob die in den Ausführungsbestimmungen zum Zuckersteuergesetze angegebenen Methoden allgemeine Giltigkeit haben sollten, oder welche andere Methoden anzuwenden seien. Schlieſslich stellte sich auch noch das Bedürfnis nach einheitlicher Ausführung der Polarisation heraus, und es wurde demgemäſs auch dieser Punkt mit der oben er-

wähnten einer Elferkommission von Handelschemikern mit dem Vf. als Referenten zur Beratung übermittelt. Die letztere fand am 5. u. 6. März a. c. in Berlin statt. Die vom Vf. bis ins kleinste Detail gehenden experimentalkritischen Unterss. haben im wesentlichen folgendes ergeben: 1. *Polarisation.* Die festen Proben sind erst bei Zimmerluft aus den Gefäfsen zu entnehmen; dürfen wegen Sirupgehaltes nicht im Mörser zerrieben, können in der Wärme gelöst werden. Bei Erstprodukten ist die Bleiessigklärung nicht vollständig zu entbehren; es soll jedoch eine Klärung mit kolloidalem Thonerdehydrat nachfolgen. Bei ganz dunklen Nachprodukten ist eine $^1/_2$ Minute lange Behandlung mit *extrahierter* Knochenkohle zulässig. Bei Melasse soll $^1/_2$ Normalgewicht mit 7—8 ccm Bleiessig der Ph. G. geklärt werden. Vf. will den Halbschattenapparat allgemein eingeführt wissen, während die Kommission auch den Farbenapparat für zulässig erklärt.

2. *Invertzuckerbestimmung.* Vf. tritt für seine Methode ein und empfiehlt die SOLDAINI'sche Lsg. nur für feste Zucker. Die Kommission erklärt, dafs durch mangelnde Reinheit der Reagenzien des Vf.s Methode unzuverlässig werde: $HNO_3$ in $CuSO_4$; $NH_3$ in Seignettesalz. Das PATTERSON-VOLPERT'sche Titrierverfahren erscheint dem Vf. für Betriebsunterss. in Raffinerien geeignet.

3. *Raffinosebestimmung.* Vf. hat nach vergeblichen Verss. behufs Aufstellung einer neuen Methode die in den Ausführungsbestimmungen zum Gesetz vom 9. Juli 1887 gegebene Formel revidiert und die Zuverlässigkeit der CLERGET'schen Methode geprüft. Die Kommission und der Vf. erklärten sich für die in den Ausführungsbestimmungen vorgeschriebene Methode. Von einer Bestimmung der Raffinose mittels der Inversionsmethode in mehr als 2% Invertzucker enthaltenden Prodd. ist abzusehen. Die WORTMANN'sche Berechnungsweise ist nur ausnahmsweise anzuwenden und zwar nur, wenn die direkte Polarisation, sowie die der invertierten Lsg. bei 20° vorgenommen wurde. — Ein ausführlicher Kommissionsbericht soll noch veröffentlicht werden. (ZRüb. **90**. 165—212.) HEFELMANN.

**Lezé**, *Bestimmung des Fettes in der Milch.* Die Trennung des Fettes der Milch wird durch das Caseïn verhindert. Wenn man das Caseïn in einer Säure l., so scheidet sich, namentlich in der Wärme, das Fett schnell ab und schwimmt auf der Oberfläche. Man kann diese Abscheidung durch Zentrifugalkraft unterstützen, aber der hierzu dienende Apparat (Laktokrit) ist teuer, weshalb Vf. ein anderes Mittel zur schnellen Trennung vorschlägt. Dasselbe besteht in der teilweisen Sättigung der angewandten Säure mit Ammoniak. Erhitzt man ein Gemenge von Milch mit dem etwas mehr als zweifachen Volum Salzsäure bis nahe zum K., so wird die Fl. endlich braun. Fügt man in diesem Augenblicke verd. $NH_3$ hinzu, indem man zu erhitzen fortfährt, so klärt sich die Fl., und das Fett schwimmt oben. Dasselbe ist unverändertes Butterfett, u. sein Volum u. damit der Fettgehalt der Milch kann in einem geeigneten Apparate gemessen werden. (Cr. **110**. 647—49. [24/3.*].) SACHSSE.

**Francis Walls**, *Milchanalyse.* Zum Aufsaugen der Milch wird an Stelle des von ADAMS empfohlenen Filtrierpapiers ausgeglühter Asbest angewandt. Derselbe wird in eine Röhre gestopft, Röhre mit Asbest werden gewogen, Milch wird aufgetropft, es wird wieder gewogen, getrocknet, der Verlust wird ermittelt, es wird extrahiert, und Wägung des extrahierten Fettes oder der Röhre ergiebt den Fettgehalt. Ein Vorzug ist, dafs die vorherige Extraktion des Fettes (und der Harzseife, Rf.) aus dem Papier erspart wird. (ChN. **61**. 162.) BODLÄNDER.

**Thos. P. Blunt**, *Ein Versuch zur alkalimetrischen Bestimmung des Emetins.* Nach einer Reihe von Verss. ist Vf. zu folgender Bestimmungsmethode gelangt: 10 ccm etwa 0,7%iger Emetinlösung werden mit 10%iger $Na_2CO_3$-Lösung behandelt, bis ein bleibender schwacher Nd. entsteht. Darauf setzt man noch 10 Tropfen $Na_2CO_3$-Lösung und ca. 10 ccm Chlf. hinzu, schüttelt das Ganze in einem Scheidetrichter wiederholt gut durch, läfst das Chlf. nach erfolgter Klärung ab, u. wieder-

holt die Ausschüttelung mit weiteren 10 ccm Chlf. Den Chloroformauszug schüttelt man in einem reinen Scheidetrichter mit 5 ccm $\frac{n}{10}$ $H_2SO_4$ u. 15 ccm W. aus, läßt die Säurelösung in eine Porzellanschale ab, wäscht das Chlf. mit wenig W. aus und titriert die Säure mit $\frac{n}{50}$ NaOH zurück. 1 ccm $\frac{n}{50}$ NaOH entspricht 0,01016 g Emetin: $C_{30}H_{40}N_2O_5$ (nach KUNTZ). Chlf. löst Emetin besser als Ä. und ist letzterem zur Extraktion vorzuziehen. $Na_2CO_3$ scheint in Chlf. vollkommen unl. zu sein. Als Indikator verwendet Vf. Methylorange. — Resultate befriedigend. (PTr. 1890. 809.)

HEFELMANN.

**W. M. Burton**, *Methode zum Nachweis und zur Bestimmung von Petroleum in Terpentinöl.* In einem mit einem Rückflußkühler verbundenen Kolben von 750 ccm Inhalt giebt man 300 ccm rauchende $HNO_3$ von 51,4 und läßt aus einem Scheidetrichter tropfenweise 100 ccm des zu prüfenden Terpentinöls in die gutgekühlte Fl. fließen. Das Terpentinöl wird durch die $HNO_3$ in Säuren verwandelt, die in h. W. ll. sind, während das Petroleum fast gar nicht angegriffen wird. Man bringt nach beendigter Rk. den Inhalt des Kolbens in einen geräumigen Scheidetrichter und reinigt das Petroleum durch Behandlung mit h. W. Die Kontrollversuche mit Mischungen von bekanntem Petroleumgehalt ergaben, daß die Bestimmung des höher sdd. Petroleums genauer ist als die von niedrigerem K., weil letzteres durch $HNO_3$ etwas angegriffen wird; so wurden bei K. des Petroleums von 250° statt 35% Petroleum 34,1% gefunden, bei K. 75° in einem Falle statt 20% 17,9%, in einem anderen Falle statt 30% 28%. Mit Rücksicht auf D. des Terpentinöls wird aber nur hochsdd. Petroleum zur Verfälschung benutzt, was den Nachweis erleichtert. (AmCh. **12**. 102—4. Cleveland, Ohio.)

BODLÄNDER.

**Holde**, *Nachweis von Harzöl in Fetten und Mineralölen.* MORAWSKY hatte die vom Vf. angegebene Harzölreaktion mittels $H_2SO_4$ von D. 1,530 für unzulänglich erklärt, weshalb Vf. die Verss. wieder aufgenommen hat. Vf. erhielt in allen Fällen die charakteristische Blutrotfärbung, bei sehr zähflüssigen Ölen erst beim Schütteln mit $H_2SO_4$ von D. 1,530. Durch Anwendung einer $H_2SO_4$ von D. 1,624 hat Vf. die Rk. noch verschärft. Auch dann steht die Rk. an Empfindlichkeit der von MORAWSKY modifizierten STORCH'schen Probe (Rotfärbung erzeugt durch Essigsäureanhydrid und $H_2SO_4$) nach, ist aber wegen ihrer Einfachheit, zumal als Vorprobe, für technische Zwecke nichtsdestoweniger geeignet. Ricinusöl giebt erst bei 5% Harzölgehalt Rotfärbung, alle anderen Proben ließen noch einen Zusatz von 1,5% Harzöl erkennen, die meisten ergaben noch bei Ggw. von 0,5—1,0% starke Rotfärbung. Die STORCH'sche Rk. tritt auch bei Ggw. von Harz ein, versagt auch beim Nachweis von Harzöl in Mineralölen, da die Violettrotfärbung dann verdeckt wird. Kolophonium selbst scheint von der vom Vf. vorgeschlagenen $H_2SO_4$ von D. 1,624 nicht angegriffen zu werden, sondern nur die Destillationsprodukte desselben.

5 ccm Öl und Säure schüttelt man in einem mit eingeschliffenem Glasstopfen versehenen Cylinder von ungefähr 15 mm Lichtweite u. 7 ccm Höhe tüchtig durcheinander, überläßt alsdann die Mischung der Ruhe und beobachtet nach erfolgter Trennung der Öl- und Säureschicht die Farbe der letzteren. Ist diese nur hellgelb, tiefgelb oder hellbraun, so ist Zusatz von Harzöl bis zu den oben erwähnten Mengen ausgeschlossen, hat sich dagegen die Säure stark gerötet, so muß man, da Thran und Erdnußöl ähnliche Rotfärbungen geben und Mineralöle mit asphaltartigen Substanzen zuweilen eine Bräunung hervorrufen, eine neue Probe des Öles und zwar 10 ccm mit 20 ccm 86—90%igen A. tüchtig im Kölbchen schütteln u. alsdann der Ruhe überlassen. (Auch bei Ricinusöl hat man ebenso zu verfahren.) Etwa vorhandenes Harzöl geht in genügender Menge in A. über, während Thran und Erdnußöl, sowie bei Mineralölen der größte Teil der asphaltartigen Substanzen zurück-

bleibt. Bei Ggw. von Teerölen, welche sich mit tiefbrauner oder schwarzer Farbe in A. lösen, ist dieser Nachweis nicht durchführbar; solche werden aber als Schmieröle schon an und für sich beanstandet. Nach dem Absetzen des Öles werden einige Tropfen des A. in ein Reagensglas gegossen und mit $H_2SO_4$ von D. 1,624 versetzt. Tritt sofort Rost- oder Violettrotfärbung ein, so war viel Harzöl zugegen, war keine Rotfärbung eingetreten, so filtriert man den ganzen alkoh. Auszug durch ein Faltenfilter in ein weites Reagensglas, destilliert den A. ab und prüft den Rückstand, indem man ihn mit 1—2 ccm Säure schüttelt, auf Rotfärbung. Einen Teil des Rückstandes versetzt man noch zweckmäßig nach MORAWSKY mit Essigsäureanhydrid und $H_2SO_4$ von D. 1,530, wodurch bei Ggw. von Harzöl vorübergehend schöne Rotfärbungen eintreten. Die durch $H_2SO_4$ erzeugte Färbung dagegen ist sehr beständig. — Die Rk. auf Thran mittels sirupöser Phosphorsäure (Rotfärbung) ist nach dem Vf. weder empfindlich noch sicher, da Harzöle dieselbe Färbung liefern. Die Angabe SCHÄDLER's, daß sich mittels dieses Reagens noch $^1/_{1000}$ Thran nachweisen lasse, fand Vf. nicht bestätigt. (MTBerl. **8**. 19—22.) HEFELMANN.

## Technische Chemie.

**G. Lunge**, *Über die Reduktion nitroser Schwefelsäure durch Koks.* Vf. hat in Gemeinschaft mit E. RUHOFF festgestellt, daß Koks schon bei gewöhnlicher Temperatur reduzierend, d. h. zerstörend auf Nitrose einwirkt, wobei $CO_2$ und NO, möglicherweise auch andere Gase entstehen. Diese Wirkung steigert sich sowohl mit der Temperatur als auch mit der Vergrößerung der Berührungsfläche und ist, wie zu erwarten, bei dem weicheren Gaskoks stärker als bei dem harten Schmelzkoks. Bei 40°, also einer im Gay-Lussac-Turm wenigstens im Sommer leicht vorkommenden Temperatur kann sich der Gehalt an $N_2O_3$ bei 2stündiger Berührung mit Koks schon um 3,5—4,5% reduzieren. Eine sehr starke Wirkung (bis 28% Reduktion) tritt allerdings erst bei Temperaturen über 70° ein, welche im Gay-Lussac-Turme nie, wohl aber im Gloverturm (im oberen Teile) vorkommen können. Die Einw. ist am stärksten bei Lagg. von Nitrosylschwefelsäure in ganz konzentrierter $H_2SO_4$. — Wie schon meistens geschieht, ist die Füllung des oberen Teils des Gloverturms mit Koks zu vermeiden; dasselbe gilt auch für den Gay-Lussac-Turm, bei welchem die Füllung, wie in den LUNGE-ROHRMANN'schen Plattentürmen, am besten durch ganz unangreifbare Stoffe geschieht. (ZAng. **90**. 195—96.) HEFELMANN.

**P. v. Kristoffowitsch**, *Pyrogranit.* Dieses Prod. wird aus feinem Ziegellehm und pulverig gemahlenem Asbest mit einem körnig gebrochenen Chamottezusatz aus derselben hart gebrannten M. hergestellt und erreicht dann durch hochgradiges Brennen eine außerordentliche Härte. Der Pyrogranit wird als Pflasterstein oder (geschliffen) als Verblender angewandt. Seine Farbe ist ein dunkles Braunrot, wobei das granitartige Gefüge sich kenntlich macht. Als Pflasterstein hat er sich angeblich sehr bewährt und ist fast gar nicht abgenutzt worden. (Sprechsaal **23**. 147; ChZRep. **14**. 97.) SACHSSE.

**H. Schreib**, *Zur Kenntnis des Ammoniaksodaprozesses.* Vf. giebt eine ausführliche Beschreibung des Verfahrens, wie es gegenwärtig in der Praxis ausgeübt wird. Größere Neuerungen, die das chemische Prinzip des Prozesses betreffen, sind seit der Zeit der ersten Veröffentlichungen durch DYAR u. HEMMING in den Jahren 1838—40 nicht vorgekommen oder praktisch durchgeführt worden. Die Fortschritte bewegten sich lediglich auf technischem Gebiete; nächst SOLVAY hat besonders der Deutsche HONIGMANN praktisch wertvolle Neuerungen geschaffen. Hinsichtlich der Apparate unterscheidet Vf. zwei Richtungen: 1. Fabriken, die mit kontinuierlich wirkenden, aus einzelnen Teilen zus. Kolonnenapparaten arbeiten, wie besonders SOLVAY.

2. Fabriken mit einfachen, intermittierend wirkenden Apparaten, wie z. B. HONIGMANN. Die einzelnen Teile, in welche der Ammoniaksodaprozeſs zerfällt, sind folgende: 1. Brennen des Kalkes und die damit verbundene Darst. von $CO_2$; 2. Dast. einer ammoniakalischen NaCl-Lsg.; 3. Carbonisation der ammoniakalischen NaCl-Lsg. und Fällung von $NaHCO_3$; 4. Trennung des $NaHCO_3$ von der Mutterlauge auf den Filtern oder in Zentrifugen; 5. Verarbeitung von $NaHCO_3$ auf Soda; 6. Regenerierung des $NH_3$ aus den $NH_4Cl$-Laugen durch Destillation mit CaO; 7. Verarbeitung der Endlaugen.

Das Brennen des Kalkes, es sind nach dem Vf. 200—250 Tle. Kalkstein auf 100 Tle. Soda nötig, geschieht am besten in Schachtöfen mit kurzer Flamme; die Gase enthalten durchschnittlich 33 % $CO_2$. — Die Herstellung der konz. NaCl-Lsg. geschieht in Lösekästen verschiedener Konstruktion; zur Abscheidung der im Steinsalz enthaltenen Ca- u. Mg-Salze benutzt man zur Lsg. W. oder Soole von $^1/_2$—1% $NH_3$. Die konz. Lsg. enthält dann 290—300 g Salze im Liter u. wird in einem Kolonnenapparate weiter mit $NH_3$ gesättigt. — Die Fällung des $NaHCO_3$, Absorption oder Carbonisation, beruht auf der eigentlichen Hauptreaktion des Prozesses:

$$NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O = NH_4Cl + NaHCO_3.$$

Zu diesem Zwecke empfiehlt Vf. die einfachen cylindrischen Kessel mit konischem Unterteil nach HONIGMANN. Maſsgebend für die zu wählende Konz. der Lsg. ist allein der Preis der Rohmaterialien: Salz, $NH_3$ und Kohlen. Wie die Umsetzung durch den Gehalt der Lsg. beeinflußt wird, zeigen folgende Beispiele des Vf.'s. Eine Lsg. mit 34 g $NH_3$ und 296 g NaCl pro 1 l ergab eine Verwandlung von 33% des NaCl in $NaHCO_3$, während bei einer Lsg. mit 63 g $NH_3$ u. 274 g NaCl 63 % NaCl umgesetzt wurden; 73,6% NaCl wurden (als Maximum) umgesetzt bei einer Lsg. mit 89 g $NH_3$ und 258 g NaCl. In praxi verwendet man Lsgg. nicht unter 50 u. nicht über 70 g $NH_3$ pro 1 l. Die Ausführung geschieht in sehr verschiedener Weise. — Die Trennung des $NaHCO_3$ bewirkt man am besten durch Filtration (durch Filtertuch oder durch eine zwischen zwei Siebböden lagernde, oben mit grobem weiſsen Sand bedeckte Kalksteinschicht). — Die Soda wird aus $NaHCO_3$ am besten durch Calcination hergestellt (15 Tle. Koks auf 100 Tle. Soda) u. dann mittels (GRUSON'scher Excelsior-) Mühlen gemahlen. — Zur Zers. der $NH_4Cl$-Laugen haben sich nach den Erfahrungen des Vf.'s die bei der Carbonisation erwähnten einfachen Kessel, hier ohne Siebböden, am besten bewährt. 80 Tle. Kalk auf 100 Tle. Soda genügen meist. — Die Ablaugen enthalten gewöhnlich 150 g Salze, gleiche Teile NaCl und $CaCl_2$, im Liter. Die Verwertung derselben behufs Gewinnung von HCl, wodurch der Le Blancprozeſs völlig verdrängt werden würde, ist im Groſsen noch nicht geglückt. Vf. verarbeitet die Ablaugen auf HCl, zur Ausfällung des Reisklebers aus den alkal. Laugen der Reisstärkefabrikation, und auf $CaSO_4$, zum Streichen von Pappen für Kartons, nach einem im Prinzip bekannten Verfahren: Versetzen der Ablaugen mit $H_2SO_4$, wobei der gröſste Teil von CaO als $CaSO_4 + 2H_2O$ gefällt wird, u. HCl in Lsg. geht. — Schlieſslich giebt Vf. noch die Skizze einer Ammoniaksodafabrik und stellt eine Kalkulation der Kosten auf, aus welch' letzterer hervorgeht, daſs der heutige Preis die äuſserste untere Grenze erreicht hat. (ChZ. **14**. 489—96.) HEFELMANN.

**V. Marcano**, *Über die Metallurgie von Venezuela in der Zeit vor der Entdeckung Amerikas.* Nach den geringen Metallfunden hat man den Ureinwohnern die Fähigkeit der Metallbearbeitung überhaupt absprechen wollen. Vf. hat sich nun aus einem Gräberfund drei Metallgegenstände verschafft, welche nach der Analyse folgende Zus. hatten:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Gold | 13,3 | 23,7 | 7,6 |
| Silber | 73,3 | 5,8 | Spur |
| Kupfer | 13,4 | 47,6 | 38,4 |
| Eisen | — | 22,9 | 54,0 |

Der erste Gegenstand kann allerdings nur durch Aushämmern eines natürlichen, an Silber sehr reichen und kupferhaltigen Goldes fabriziert worden sein. Ein solches Gold findet man noch heute in einer alten, schon den Ureinwohnern bekannten Mine, welche Vf. ebenfalls wieder entdeckt hat. Die beiden letzten Gegenstände sind aber offenbar künstlich legiert. In der That findet man nicht weit von der Fundstelle der Metallgegenstände einen Kupfergang, welcher eisenoxydhaltiges Kupfercarbonat ohne Gold oder Silber führt. Es zeigt sich also, daſs eine Metallurgie bestanden hat, fähig, das Gold mit anderen Metallen zu legieren, die man durch Reduktion eisenhaltiger Kupfererze gewann. (Cr. **110**. 711—13. [31/3.*].) SACHSSE.

**W. Stahl**, *Das Verhalten des Bleies im schwefelhaltigen Kupferbade.* Auf Grund seiner Unterss. faſst Vf. das Verhalten des Bleies in einem schwefel- und gashaltigen Cu-Bade wie folgt auf: das einem feurigflüssigen Cu zur Verhütung des Steigens u. s. w. einverleibte Pb verdampft bei den statthabenden Temperaturen groſsenteils, durchstreicht alle Teile des Cu-Bades und verdrängt, ähnlich wie $CO_2$, die eingeschlossenen Gase, wobei eine Zers. von $SO_2$ durch Pb-Dampf eintreten kann. Ferner reduziert Pb bei seiner innigen Berührung mit den Cu-Teilchen in aktionsfähigen Mengen vorhandenes $Cu_2O$ und beeinträchtigt, namentlich in höherer Temperatur, auch dessen Bildung während der Gieſsperiode, falls genügende Pb-Mengen angewandt wurden. Die zur Umsetzung von etwaigem $Cu_2S$ erforderliche Menge von $Cu_2O$ kann deshalb nicht bestehen, und Entwickelung von $SO_2$ und damit verbundenes Steigen von Cu nicht eintreten. Das gegossene Cu ist dicht, gut walz- und schmiedbar, wenn die Beimengungen nicht in nachteilig wirkenden Mengen zugegen sind. Wird das Steigen des Cu lediglich durch die Polgase (H, KW-stoffe., CO u. s. w.) verursacht, was oft nach zu weit geführter Zähpolperiode der Fall ist, so kommt nur die eine Wirkung des Pb, Verdrängung der eingeschlossenen Gase durch Pb-Dampf zur Geltung, wozu meist geringe Mengen Pb genügen. (BHZ. **49**. 127—28. Niederfischbach b. Kirchen.) HE.

**J. S. Macarthur**, *Der Macarthurprozeſs der Goldextraktion.* Vf. giebt eine kurze Geschichte der Goldextraktionsmethoden, Amalgamierungs- und Chlorierungsmethoden, und beschreibt darauf seine Methode, welche darauf beruht, daſs Gold von Cyaniden der Alkalien und alkalischen Erden gelöst wird. Man mahlt die Erze bis etwa zur Feinheit des Seesandes und mischt das Mahlgut mit einer Cyanidlösung, z. B. mit Cyankaliumlsg. von 0,4% CN. Man rührt die Mischung ungefähr 6 Stdn. lang durch einander, nach welcher Zeit alles Au gel. ist, und filtriert von dem gemahlenen Erze mit oder ohne Saugvorrichtung ab. Nach einer der gewöhnlichen Methoden gelingt es nicht, das Au aus der Cyanidlsg. abzuscheiden, weder durch $FeSO_4$, noch durch $H_2S$, $Na_2S$ etc. Zn erwies sich als das geeignetste Fällungsmittel, aber nur, wenn es in Form eines porösen Zn-Schwammes angewandt wurde. Die Wirk. des porösen Zn wird noch intensiver, sobald sich schon etwas Au abgeschieden hat, da Goldzink kräftiger fällend wirkt als Zn allein. Vf. hat Zn in so dünnen Fäden hergestellt, daſs $^1/_2$ kg den Raum von $4^1/_2$ l einnehmen; Zn ist dann in einer so feinen Verteilung, daſs es an der Luft wie ein Holzspan brennt. Das gefällte Au kann von dem fadenförmigen Zn durch Schütteln der wss. Lsg. und Absieben leicht getrennt werden. — Das wesentlichste Moment des ganzen Prozesses ist, daſs Cyanidlsg. Au löst, während dieselbe Sulfide von Metallen aus Erzen nicht auflöst; künstlich hergestellte Sulfide von Cu, Zn, Fe lösen sich dagegen leicht in Cyanidlsg. Vf. nimmt an, daſs Au als Metall in Lsg. geht, gleichzeitig aber in eine andere Modifikation übergeführt wird. ELSNER hatte behauptet, daſs die Lsg. von Au in KCN nur bei Ggw. von O vor sich gehe, was Vf. nicht bestätigt fand, weder beim Auflösen von Au in KCN, noch bei der Extraktion des Au aus Erzen mittels dieses Körpers. — Die MACARTHUR'sche Extraktion ist nicht nur billiger, sondern auch vollständiger als irgend eine ehedem vorgeschlagene Extraktionsmethode. (JSI. **9**. 267—71. 31/3. [4/3.*] Manchester Section.) HEFELMANN.

**L. Lindet**, *Einwirkung von Kalk auf Raffinose.* Die Verb., welche in der Kälte zwischen Raffinose und Kalk entsteht, scheint die einzige zu sein, welche entstehen kann. 100 Tle. Raffinose binden 10—11 Tle. Kalk. Eine Lsg. von Raffinose l. eine um so gröfsere Menge Kalk im Verhältnis zu derselben Menge Zucker, als die Lsg. konzentrierter wird. Indes ist diese Kalkmenge nur etwa halb so groſs wie diejenige, welche von einer Saccharoselsg. von derselben Konz. und bei derselben Temp. gelöst wird. Das Kalkraffinosat wird wie das Saccharat von A. gefällt, ist aber in diesem weniger löslich als das letztere. Starker A. l. aus einem Gemenge von Kalkraffinosat und Saccharat relativ mehr Saccharat, schwacher A. umgekehrt mehr Raffinosat, ein Verhalten, was man benutzen kann, um teilweise Trennungen beider Zucker herbeizuführen. (BPar. [3.] **3**. 413—14.) SACHSE.

**A. W. v. Hofmann, G. Krämer** und **L. Löwenherz**, *Zur Denaturierung des Spiritus.* LUNGE hatte (**90**. I. 550) eine Bemerkung der Vff. (**90**. I. 233) bezüglich des Denaturierungsverfahrens in der Schweiz, wonach in diesem Lande an Stelle des bisherigen Mittels (rohes Steinkohlenteeröl) gleichfalls ein Pyridingemisch getreten sei, dahin berichtigt, daſs die aus GNEHM, LUNGE und SCHAFFNER bestehende Kommission das in Deutschland eingeführte Denaturierungsgemisch einstimmig verworfen und an Stelle des bisherigen Mittels ein Steinkohlenteeröl von ganz bestimmten Eigenschaften, wie es in jeder beliebigen Menge leicht zu beschaffen ist, habe treten lassen. Die Vff. weisen nachdrücklich darauf hin, daſs die eidgenössische Alkoholverwaltung von März bis September 1889 etwa 6000 kg Pyridinbasen aus Deutschland bezogen und noch im November 1889 wegen einer Lieferung von 10—20 000 kg deutscher Reichstestpyridinbasen mit einer deutschen Firma unterhandelt hat. Die Vff. richten an LUNGE die Frage, ob in der Schweiz vor oder erst nach der Veröffentlichung ihrer Aufsätze das Pyridin verworfen worden sei, und ob das Steinkohlenteeröl von ganz bestimmten Eigenschaften pyridinhaltig oder pyridinfrei sei. (ChJ. **13**. 119—20.) HEFFELMANN.

**H. Petzoldt**, *Diastase.* Nach KJELDAHL's ausführlichen Unterss. bildet ein Malzextrakt, nachdem es einmal auf eine gewisse, die Diastase schädigende Temp. erhitzt worden ist, immer diejenige Zuckerquantität, welche dieser Erhitzungstemp. entspricht, wenn man auch die Verzuckerung selbst bei einer niedrigen Temp. sich vollziehen läſst. Ähnliche Verss. mit ähnlichem Resultate sind auch vom Vf. angestellt worden, und es entsteht daher die Frage, giebt es Mittel, wodurch man die schädliche Wirkung des Erhitzens auf die Diastase verhindern oder wenigstens abschwächen kann. Da das Malz gewöhnlich etwas Säure enthält, so wurde zunächst versucht, durch Verd. des Malzauszuges mit W. den Zweck zu erreichen. Es ergab sich indes, daſs ein groſser Zusatz von W. zu der Diastaselsg. dieselbe nicht vor Schädigung beim Erhitzen schützt, und es wurde daher weiter der Einfluſs von verzuckerter Maische beim Erhitzen des Malzauszuges zu erforschen gesucht. Es wurden gleiche Mengen Stärkekleister 1. mit normaler Diastaselsg., 2. mit bei 49° R. erhitzter Diastaselsg., 3. mit Diastaselsg., welche einen Zusatz von verzuckerter Maische erhalten hatte und dann bei 49° erhitzt worden war, verzuckert. Aus den erhaltenen Zahlen ergiebt sich, daſs ein Zusatz von verzuckerter Maische zu einem Malzauszug denselben wesentlich vor Schädigung seines Verzuckerungsvermögens beim Erhitzen auf 49° R. schützt.

Vf. hat nun weiter untersucht, welcher Bestandteil der verzuckerten Maische den Schutz bewirkt, wobei sich herausstellte, daſs die Ggw. geringer Maltosemengen die Diastaselösung beim Erhitzen auf 49° R. ganz erheblich vor Schädigung ihres Verzuckerungsvermögens schützt. Verss., welche Vf. mit Rohrzucker statt der Maltose ausführte, ergaben dagegen, daſs Rohrzucker keine schützende Wirkung der Diastase gegenüber besitzt. Durch eine weitere Versuchsreihe sollte die Frage erörtert werden, bei welcher Temperatur die schädigende Wirkung eintritt, welcher die Diastase beim längeren Erhitzen auf höhere Temp. ausgesetzt ist. Ein vorheriges Erhitzen des

Malzauszuges bis auf 47° R. ist bei der nachherigen Verwendung desselben zur Verzuckerung nicht von wesentlichem Schaden, soweit es sich nur um die Alkoholbildung handelt. (WBr. 7. 265—69. 28/3.) SACHSSE.

**C. J. Lintner jun.**, *Einwirkung von Diastase auf unverkleisterte Stärke.* Als Fortsetzung der früher (**90**. I. 500) referierten Unterss. hat PAUL PACCAUD nun auch die diesbezüglichen Verhältnisse bei der Mais-, Roggen- und Haferstärke studiert und ist dabei zu folgenden Ergebnissen gelangt. Von 100 Tln. Stärkesubstanz wurden umgewandelt:

| | bei 50° | 55° | 60° | 65° | 70° |
|---|---|---|---|---|---|
| Maisstärke | 2,7 | — | 18,5 | 54,6 | 93,3 |
| Roggenstärke | 25,2 | — | 93,7 | 94,5 | — |
| Haferstärke | 9,4 | 48,5 | 92,5 | 93,4 | — |

Die Maisstärke verhält sich demnach ähnlich der Reisstärke, von welcher bei 60° 19,68% und bei 65° 31,14% umgewandelt wurden. Es ist daher bei Verarbeitung von Mais in der Bierbrauerei die gleiche Vorsicht zu gebrauchen, wie bei dem Reis. Dazu kommt aber noch, dafs der fettreiche Maiskeimling bei der Verwendung des fein geschrotenen ganzen Kornes ungünstig auf den Biergeschmack einwirkt. Man verwendet daher in Amerika schon seit einigen Jahren präparierten Mais für Brauzwecke, dessen Zubereitung hauptsächlich in der Entfernung des Keimes und der Schale des Kornes, sowie dem Trocknen und Zerkleinern desselben besteht. So vorbereiteter Mais soll dem Reis in allen Eigenschaften gleich kommen. Die Roggen- und Haferstärke schliefsen sich im allgemeinen in ihrem Verhalten der Gersten- und Weizenstärke an. (WBr. 7. 310. 11/4.) SACHSSE.

**C. N. Riiber**, *Vakuumstrockenmethode und ihre Anwendung auf das Trocknen von Gerste und Malz.* Verf. bespricht die Schwierigkeit und Langsamkeit des Austrocknens von Brauereiprodd. in den gewöhnlichen Trockenschränken, die sich namentlich in Brauereilaboratorien fühlbar macht, in denen immer eine grofse Menge Bestimmungen des Wassergehaltes sowohl der Gersten als vornehmlich der Malze zu machen ist, und wo jede Extraktbestimmung von einer Wasserbestimmung begleitet sein mufs. Vf. beschreibt nun einen von ihm konstruierten Vakuumtrockenapparat, welcher vorteilhaft zu diesen Bestimmungen angewandt werden kann. Die mit diesem Apparat erhaltenen Zahlen zeigen indes, dafs ein Trocknen bis zum konstanten Gewichte schwerer ist, als man gewöhnlich glaubt. Bei Gerste z. B. zeigt es sich, dafs das Trocknen erst nach 30 Stunden bei 110° im Vakuum (d. h. bei 20 mm Quecksilberdruck) beendigt ist, denn erst dann verliert sie in nochmals 30 Stunden nichts mehr. Es zeigt sich ferner, dafs die Gerste nach 2stündigem Trocknen noch 0,87% des ursprünglichen Gewichts verliert, ganz unabhängig von dem ursprünglichen Wassergehalte. Man braucht also bei technischen Analysen nur während 2 Stunden zu trocknen und zu dem gefundenen Gehalt noch 0,87% hinzuzufügen. Dieser Bruch wird wahrscheinlich mit der Konstruktion des Apparates etwas schwanken müssen, ist aber bei allen Gerstensorten konstant. Was das Malz betrifft, so läfst es sich nicht bei 110° im Vakuum zum konstanten Gewicht bringen, da es sich hierbei zersetzt. Für technische Analysen wird es erlaubt sein, den Wassergehalt des Malzes dadurch zu finden, dafs man auch hier dem nach 2stündigen Trocknen erhaltenen Wassergehalte noch 0,87% zuzählt.

Die Trockenversuche mit Würze und Bier im Vakuum bei 70° gaben Resultate, die ziemlich weit unter denjenigen liegen, welche der BALLING'schen u. der SCHULTZE'schen Tabelle entsprechen. Schon nach 2 Stunden ist das SCHULTZE'sche Prozent erreicht, und nach 8 Stunden das BALLING'sche. Erst nach ca. 3 Tagen ist das Extrakt vollständig trocken, indem es weiter in abermals derselben Zeit nichts mehr verliert. (ZBr. 1890. 97—104. Christiania. [Januar].) SACHSSE.

**Frederick Abel**, *Rauchlose Explosivstoffe.* (Forts. v. S. 847). Der einfachste rauchlose Explosivstoff ist Schiefsbaumwolle. Um dieselbe für militärische Zwecke anwenden zu können, ist es notwendig, die Geschwindigkeit der Verbrennung im Laufe gut regulieren zu können. Zu diesem Zwecke wurden Mischungen von Schiefsbaumwolle mit schwächer nitrierter oder unveränderter Cellulose angewandt. Um diese Mischungen in homogene Massen zu verwandeln und gleichzeitig denselben eine harte, hornartige Beschaffenheit zu geben, wodurch die Hygroskopizität und die leichte Zersetzlichkeit aufgehoben werden, wurden die Mischungen mit Lösungsmitteln für Nitrocellulose, wie Campher, Essigäther, Aceton u. a. behandelt. Campher wurde auch angewandt, um die Sprenggelatine, die Lsg. von Schiefsbaumwolle in Nitroglycerin, für militärische Zwecke anwendbar zu machen. Man imprägniert mehr Schiefsbaumwolle mit Nitroglycerin, als zur Darstellung der Sprenggelatine erforderlich ist, und befördert durch den Zusatz von Campher die Vermischung beider Körper und vermindert zugleich die Geschwindigkeit der Explosion. Das auf diesem Wege von NOBEL hergestellte rauchlose Pulver ist aber nicht unveränderlich, weil es einen Teil des Camphers im Laufe der Zeit durch Verdunstung verliert. — Das Melinit enthielt als Hauptexplosivstoff Pikrinsäure, scheint aber jetzt in Frankreich aufgegeben zu sein, weil es nicht beständig genug ist. (Vortrag in der Royal Institution of Great Britain. [31/1.*] ChN. **61**. 147—50.) BODLÄNDER.

**George Macroberts**, *Fabrikation von Sprenggelatine.* Sprenggelatine, welche NOBEL, dem Erfinder des Dynamits, 1875 zuerst patentiert wurde, ist eine Verb. von Nitroglycerin und Nitrocellulose, D. 1,5—1,55, und stellt eine klare, halbdurchsichtige, etwas elastische und in dieser Hinsicht dem Gummi elasticum ähnliche Substanz dar. Gewöhnlich ist dieselbe aus 92—93% Nitroglycerin und 7—8% Nitrocellulose zus. In NOBEL's Patentbeschreibung ist weder über die Methode der Nitrocellulosedarst., noch über den Apparat zur Mischung und Einführung der Ingredienzen oder über die Einführung der fertigen Sprengstoffe in die Patronen Näheres mitgeteilt. Vf. beschreibt daher das von ihm in Arveer angewandte Verfahren samt den dazu gehörigen Apparaten ausführlich. (JSI. **9**. 265—68. 31/3. [4/3.*] Glasgow and Scottish Section.) HEFELMANN.

**Ad. Jolles**, *Analyse einer Hektographenmasse.* Die Zus. einer 150 scharfe Kopien liefernden M. ist folgende: Vollständig wasserfreier Leim 9,12%, Glycerin 59,17%, Asche 0,61%, W. 31,10%. Zur Darst. derselben läfst man 11 kg Leim einige Stunden mit 24 kg W. quellen, auf einem Ofen zergehen und setzt, sobald die M. vollständig geschmolzen und gleichartig ist, 65 kg Glycerin (28grädiges) hinzu. Zu heftiges Umrühren der M. ist zu vermeiden. In den Formen mufs man die M. 24 Std. ruhig erstarren lassen, ehe sie benutzt wird. — Bei Verwendung 24grädigen Glycerins läfst man den Leim mit 10 Tln. W. quellen und giebt hierauf 79 Tle. Glycerin in der oben angegebenen Weise hinzu. (PP. **25**. 257. Wien.) HEFELMANN.

---

63. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte.
Bremen, 15—20. September 1890.

Die Unterzeichneten haben die Vorbereitungen für die Sitzungen der Abteilung Nr. 3 für Chemie

übernommen und beehren sich hiermit, die Herren Fachgenossen zur Teilnahme an den Verhandlungen der Abteilung ganz ergebenst einzuladen. Gleichzeitig bitten wir, Vorträge und Demonstrationen frühzeitig bei uns anmelden zu wollen.

Direktor Dr. L. Janke,
einführender Vorsitzender.
Neustadtswall.

Dr. O. Hergt,
Schriftführer.
Steinhäuserstr. 7.

---

Schluſs der Redaktion: den 22. April 1890.

# Chemisches Central-Blatt.

1890 Band I. No. 20. 14. Mai.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

**M. Goldstein**, *Über die Steighöhen der Lösungen in Kapillarröhren und über das allgemeine Gesetz dieser Erscheinung.* Vf. hat die Steighöhen h in Kapillaren von 0,1 und 0,18 mm Radius von Lagg. folgender Salze bei den danebenstehenden Temperaturen gemessen:

| | t | h | H | | t | h | H |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| NaCl | 22,8 | 146,0 | 152,4 | $BaCl_2$ | 21,6 | 136,1 | 153,1 |
| KCl | 22,0 | 144,6 | 152,8 | $CoCl_2$ | 22,2 | 141,7 | 152,7 |
| $MgCl_2$ | 21,8 | 145,4 | 153,0 | $NiCl_2$ | 22,2 | 141,0 | 152,7 |
| $CaCl_2$ | 22,8 | 143,7 | 152,4 | $MnCl_2$ | 15,5 | 143,4 | 154,5 |
| $SrCl_2$ | 22,0 | 140,0 | 152,7 | $CdCl_2$ | 15,5 | 138,8 | 154,5 |

Unter H befindet sich die Steighöhe des reinen Wassers bei der entsprechenden Temperatur. Alle Zahlen beziehen sich auf Lagg. vom Prozentgehalt 17,78. Es wird an obigem Zahlenmaterial versucht, ob in Analogie zu der Beziehung zwischen relativer Dampfdruckerniedrigung und Molekulargewicht der gelösten Substanz nicht etwa die relative Erniedrigung der Steighöhe $\frac{H-h}{H}$ bei gleich konzentrierten Lagg. dem Molekulargewicht proportional ist. [Relative Dampfdruckerniedrigung u. Molekulargewicht sind bei gleich konz. Lagg. von Nichtelektrolyten bekanntlich einander umgekehrt proportional. D. Ref.] Es stellt sich nun heraus, daſs für obige Salze $\frac{H-h}{H}\frac{i}{M}$ eine Konstante ist, die sich zwischen den Grenzen 13,24—13,87 bewegt; i bedeutet den VAN'T HOFF'schen Koeffizienten, dessen Werte Vf. der Arbeit von ARRHENIUS (**88.** 215) entnimmt. [Die Konstanz obigen Ausdrucks scheint übrigens einigermaſsen zufälligen Charakters zu sein, da bei so konz. Lagg. der Koeffizient i seine Bedeutung verliert. D. Ref.] (ZP. **5.** 233—41. 3/4. [Febr.] Petersburg.) NERNST.

**Daniel Berthelot**, *Leitfähigkeit der Phenole und der Oxybenzoësäuren.* Mischt man $^1/_{100}$ normale Lagg. von Phenol und Basen (Na, K etc.), so ist das Leitungsvermögen, welches vom Vf. elektrometrisch gemessen wurde, stets kleiner als der Mittelwert aus dem Leitungsvermögen der einzelnen Lagg.; Benzoësäure und Natron zeigten ein analoges Verhalten. Salicylsäure leitet besser wie m-Oxybenzoësäure und diese wiederum besser als die p-Verb.; neutralisiert man die Lagg. mit Natron, so erhalten sie nahe die gleiche Leitfähigkeit. (Vergl. übrigens **89.** I. 774). (Cr. **110.** 703—5. [31/3.*].) NERNST.

**E. Krannhals**, *Elektrische Leitungsfähigkeit einiger Lösungen bei Temperaturen zwischen 18 und 100°.* Die nach der gewöhnlichen KOHLRAUSCH'schen Methode angestellten Messungen beziehen sich auf folgende Stoffe: KBr, KCl, NaCl, $KNO_3$, $NaNO_3.Ba(NO_3)_2$, $KClO_3$, $Na_2SO_4$, $MgSO_4$, $BaCl_2$, $FeCy_6K_4$, HCl. Die bei 18° erhaltenen Zahlen stimmen mit den von KOHLRAUSCH gefundenen; die bei höheren Temperaturen angestellten Messungen differieren teilweise um mehrere Prozent von den ARRHENIUS'schen Zahlen (**89.** II. 434). Da aus dem Beobachtungsmateriale sich die bekannten, von anderen Beobachtern gefundenen Gesetzmäſsigkeiten wiederum

ergeben, neue Schlüsse aber daraus nicht gezogen werden, so sei des Näheren auf das Original verwiesen. (ZP. **5**. 250—58. 3/4. [19/2.] Riga.) NERNST.

**B. Walter**, *Über die Brechungsexponenten von Salzlösungen.* Vf. findet, daſs die Zunahme des Brechungskoeffizienten, welche W. durch Auflösen eines Salzes erfährt, dem Salzgehalt ziemlich annähernd proportional ist, wenn man den Prozentgehalt der Lsgg. nicht auf 100 Tle. W., sondern auf 100 Tle. Lsg. bezieht. Vergleicht man äquivalente Lsgg., so besitzen folgende drei Gruppen von verwandter Konstitution annähernd gleiche Molekularrefraktionen (Zunahme des Brechungskoeffizienten dividiert durch Molekulargehalt der Lsg.): 1) KCl, NaCl, $NH_4Cl$, LiCl, $KNO_3$, $NaNO_3$, $NH_4NO_3$, $LiNO_3$, $KClO_3$, $NaClO_3$, $CH_3COOK$, $CH_3COONa$; 2) $K_2SO_4$, $Na_2SO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, $Li_2SO_4$, $K_2CO_3$, $Na_2CO_3$, $K_2C_2O_4$; 3) $CuCl_2$, $CuSO_4$, $ZnSO_4$, $FeSO_4$, $Cu(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, und zwar betragen die Werte für diese drei Gruppen rund etwa 0,1, 0,2, 0,3. Übrigens sind die Schwankungen in den einzelnen Gruppen recht beträchtlich (0,090—0,114, 0,20—0,23, 0,30—0,33) und ändert sich zuweilen, besonders in der letzten Gruppe, die Molekularrefraktion sehr bedeutend mit der Konzentration; die besonders groſse Abweichung der Lithiumsalzlsgg. wird vom Vf. damit erklärt, daſs deren Lichtbrechungsvermögen durch fremde Beimengungen ganz auſserordentlich beeinträchtigt wird. Jedenfalls hat man es hier nicht mit unzweifelhaften und allgemeinen Gesetzmäſsigkeiten zu thun, um so weniger als OSTWALD in seinem Referate über diese Arbeit (ZP. **4**. 493) darauf aufmerksam macht, daſs äquivalente Lsgg. der Natriumsalze der Essigsäure und ihrer drei Chlorsubstitutionsprodukte ein sehr beträchlich verschiedenes Brechungsvermögen besitzen. (W. **38**. 107—18. Hamburg.) NERNST.

**B. Walter**, *Brechungsvermögen der Salzlösungen.* Gegenüber den von DOLMER kürzlich (**90**. I. 370 u. 508) aufgestellten Gesetzmäſsigkeiten, wonach das molekulare Brechungsvermögen der Salze nur von der Zahl der Valenzen des im Salze enthaltenen metallischen Elementes abhängen sollte, weist Vf. darauf hin, daſs dieser Satz nach den von ihm berechneten Zahlen (siehe oben) keineswegs zutreffend ist. Salze nach dem Typus $CuSO_4$, $FeSO_4$ besitzen nicht etwa ein gleiches molekulares Brechungsvermögen wie die Salze nach dem Typus $K_2SO_4$, $Na_2SO_4$, sondern ein $^1/_2$-faches davon. (Cr. **110**. 708—9. [31/3.*].) NERNST.

**Ph. Barbier** und **L. Roux**, *Farbenzerstreuung wässriger Lösungen.* Vff. haben folgende Verbb. der Unters. unterworfen (vgl. 90. I. 786): KCl, NaCl, $PbN_2O_6$, $BaCl_2$, $BaBr_2$, Chloralhydrat, Zucker, Citronensäure, salzsaures Anilin. Zwischen den untersuchten Konzentrationsgrenzen (das geringste Gewicht der aufgelösten Substanz per Liter war etwa 100 g, das höchste je nach dem Lösungsvermögen 400—500 g) wächst das Dispersionsvermögen proportional der aufgelösten Substanz, so daſs man die Werte von B (Dispersionsvermögen der Substanz) ausdrücken kann durch die Gleichung $B = Kp + b$, in welcher p das Gewicht der Substanz, b das Dispersionsvermögen des W. = 0,345, und K eine jedem Körper charakteristische Gröſse ist. Für verd. Lsgg. gilt das Gesetz nicht. (BPar. [3.] **3**. 419—23.) SACHSSE.

**Ph. Barbier** und **L. Roux**, *Spezifisches Farbenzerstreuungsvermögen wässriger Lösungen.* Wie in der vorstehenden Mitteilung gezeigt, wächst das Dispersionsvermögen mit der Konzentration, andererseits wächst damit auch das D. der Lsgg. Es erschien daher interessant, das Verhältnis $\frac{B}{D}$ zu untersuchen, welches Vff. das spezifische Farbenzerstreuungsvermögen nennen. Im allgemeinen ist dieses Verhältnis nahe konstant u. schwankt nur zwischen 0,3 und 0,4. Diese Regel gilt indes nicht für solche Substanzen, deren Lsgg. eine sehr starke Farbenzerstreuung haben (z. B.

Jodkadmium und salzsaures Anilin). Bei denselben wächst das Verhältnis B:D deutlich mit der Konzentration. (BPar. [3.] 3. 424—26.) SACHSSE.

**J. R. Rydberg**, *Über den Bau der Linienspektren der chemischen Grundstoffe.* Bei Betrachtung der Linienspektren der den Gruppen I, II, III des periodischen Systems angehörigen Elemente hat Vf. folgende Regelmäfsigkeiten gefunden: 1. Die „langen" Linien der Spektren bilden Doppellinien oder dreifache Linien, ausgezeichnet durch die Eigenschaft, dafs die Wellenzahlen (reziproke Werte der Wellenlängen) der entsprechenden Komponenten sich bei jedem Grundstoffe durch konstante Differenzen unterscheiden; diese Differenzen wachsen in jeder Gruppe schneller als dem Quadrat des Atomgewichts entsprechend. 2. Die entsprechenden Komponenten der Doppellinien eines Elementes lassen sich durch eine Interpolationsformel:

$$n = n_0 - \frac{N}{(m + \mu)^2}$$

darstellen; darin ist n die Wellenzahl, m eine ganze Zahl und N eine für alle Elemente gemeinschaftliche, $n_0$ und $\mu$ dem betreffenden Elemente eigentümliche Konstanten. 3. Die Wellenlängen u. Wellenzahlen der sich entsprechenden Linien, wie auch die Werte der Konstanten $\nu$, N, $\mu$ der sich entsprechenden Reihen bei den verschiedenen Grundstoffen sind periodische Funktionen des Atomgewichts. (ZP. 5. 227—232. 3/4. Lund.) NERNST.

**H. Kayser**, *Über Grünwald's mathematische Spektralanalyse* (Schlufs von 90. I. 206). Der experimentelle Beweis, den GRÜNWALD seinen Gesetzen hat geben wollen, ist auch bei den von ihm aufgestellten Beziehungen, welche zwischen den Spektren des Magnesiums u. Wasserdampfes bestehen sollen, als gänzlich mifsglückt anzusehen, weil eben das Spektrum des Wasserdampfes eine so dichte Reihe von Linien besitzt, dafs jede Liniengruppe eines anderen Spektrums mit passenden Koeffizienten multipliziert zu Wasserdampflinien führen mufs, und weil GRÜNWALD aufserdem das an sich so reiche Wasserdampfspektrum noch durch die willkürliche Einreihung aller halbierten Wasserstofflinien bereichert. Willkürlicher noch wie mit seinen Hypothesen geht GRÜNWALD mit dem zur Prüfung derselben herangezogenen experimentellen Materiale um; nach Belieben werden Zahlen bald dieses, bald jenes Beobachters herangezogen; bald werden verschiedene Linien zum Mittel vereinigt, bald nicht; häufig sogar werden einfach fremde Linien zu Hilfe genommen. Und selbst bei derartig zugestutztem Zahlenmateriale immer nur mangelhafte Übereinstimmungen mit der Rechnung! (ChZ. 13. 1687—88. 21/12. 89.) NERNST.

**A. Grünwald**, *Herr Dr. Kayser und meine mathematische Spektralanalyse.* Indem Vf. in dieser Replik (s. o.) den Beweis zu führen sucht, dafs die Übereinstimmung zwischen den von ihm berechneten und den thatsächlich beobachteten Linien in dem Falle, dafs die Rechnung auf unrichtigen Prinzipien beruhe, doch noch weniger gut hätte sein können, wie sie in Wirklichkeit ist, giebt er die Mangelhaftigkeit der experimentellen Begründung seiner Theorie jetzt selber zu, während in den früheren Abhandlungen immer von glänzenden Bestätigungen die Rede war. Einen sachlichen Kern gegenüber KAYSER's Kritik hat Ref. nicht auffinden können; doch hält Vf. an der Wichtigkeit seiner Entdeckungen fest, welche er denen KEPLER's an die Seite stellen zu müssen glaubt. (ChZ. 14. 325—28. 8/3.) NERNST.

**James Walker**, *Über Löslichkeit und Schmelzwärme.* Wenn man mit VAN'T HOFF die für den Vorgang der Verdampfung gültigen thermodynamischen Formeln auf den der Auflösung durch Analogieschlufs überträgt, so mufs die Löslichkeitskurve irgend eines Körpers in einem beliebigen Lösungsmittel beim F. ebenso einen Knick machen, wie es die Dampfspannungskurve an diesem Punkte thut, und der Winkel, den die Kurve daselbst macht, mufs auch hier mit der Schmelzwärme des Körpers

in Beziehung stehen. Trägt man die absolute Temperatur als Abscissen und die Gröfse Tln p als Ordinaten auf, wo p den osmotischen Druck in der gesättigten Lsg. bei der Temperatur T bedeutet, so leitet Vf. für die Schmelzwärme $w$ die Beziehung ab:

$$w = 2T_0 (\text{tang } \alpha' - \text{tang } \alpha).$$

Darin sind $T_0$ die Schmelztemperatur des gelösten Stoffes und $\alpha$, resp. $\alpha'$ die Winkel, unter denen die obige Kurve vor, resp. nach $T_0$ gegen die Abscissenaxe geneigt ist.

Um die Gültigkeit obiger Formeln zu prüfen, hat Vf. die Löslichkeiten von Paratoluidin in W. u. von W. in A. bei Temperaturen oberhalb u. unterhalb des F. der beiden zu lösenden Körper bestimmt; thatsächlich liefs sich beim F. ein Wendepunkt der Kurve unzweifelhaft nachweisen; die quantitative Prüfung obiger Formel lieferte für die Schmelzwärme des Paratoluidins den Wert 44,5, während die direkt bestimmte 39 cal. beträgt, mufs also als den Umständen nach befriedigend angesehen werden. Für W. berechnet Vf. den Wert 154; es findet also eine beträchtliche Abweichung von dem direkt ermittelten (80) statt. Der berechnete Wert ist unter der Voraussetzung, dafs W. in Ä. die normale Molekulargröfse 18 besitzt, gefunden; schreibt man, was nicht unwahrscheinlich, dem W. in Ä. die doppelte Molekulargröfse zu, so würde sich in Übereinstimmung mit der Erfahrung der Wert 77 ergeben. [Die vom Vf. abgeleitete Formel nimmt auf eine Auflösung des Lösungsmittels im zu lösenden Körper oberhalb seines F. keine Rücksicht; da aber durch diesen Vorgang wiederum die Löslichkeit des zu lösenden Körpers verändert wird, so können auch hierdurch sehr beträchtliche Abweichungen von der Formel entstehen. D. Ref.] (ZP. 5. 193—98. 3/4. [Januar.] Edinburg.) NERNST.

**Emil Petersen**, *Neutralisationsphänomene des Aluminium- u. Berylliumfluorids.* In Fortsetzung seiner früheren Untersuchung (89. II. 898) hat Vf. die Neutralisationswärme des Aluminiumfluorids vermittels partieller Zersetzung bestimmt, indem eine Lsg. von Aluminiumchlorid mit Fluorwasserstoffsäure und umgekehrt eine Lsg. des Fluorids mit Chlorwasserstoffsäure versetzt wurde. Die Differenz der hierbei entstehenden Wärmetönungen (11815, bez. — 2504) ist gleich der Differenz zwischen den Neutralisationswärmen von Fluor- und Chlorwasserstoffsäure; da letztere Wärmetönung bekannt ist, so berechnet sich:

$$(Al_2O_6H_6, 6HF \text{ aq}) = 3 \times 23415 \text{ cal.}$$

Die Zahlen stehen den entsprechenden für Eisenoxydhydrat sehr nahe, so dafs eine thermische Analogie zwischen diesen beiden chemisch so nahe verwandten Hydraten konstatiert ist.

Die Differenz zwischen der Neutralisationswärme von Berylliumhydrat mit Fluor- und Chlorwasserstoffsäure wurde auf dem gleichen Wege wie beim Aluminium zu 6087, mittels Doppelzersetzung zwischen Lsgg. von neutralem Berylliumchlorid und Fluorsilber zu 5993 cal. bestimmt; es berechnet sich daraus im Mittel:

$$(BeO_2H_2, 2HF \text{ aq}) = 19683 \text{ cal.}$$

Am Schlusse der Abhandlung findet sich eine Zusammenstellung der bis jetzt von GUNTZ, THOMSEN und Vf. gemessenen Neutralisationswärme der Fluorverbb. (ZP. 5. 259—66. 3/4. Kopenhagen.) NERNST.

**C. Schall**, *Erweiterung der letzten Abhandlung* (89. I. 305) *betr. Dichtebestimmung.* In der zitierten Abhandlung führte Vf. ein bestimmtes Luftvolum durch ein Meßrohr in die Birne ein, um den Druck dieses Gases mit dem des Dampfes zu vergleichen. Statt das Gewicht jenes Raumteils Luft durch umständliche Reduktion zu ermitteln, ist es einfacher, eine gekannte Menge eines reinen Salzes, z. B. Soda, zu zers. Diese liefert eine gewisse Quantität $CO_2$, deren Druck man mit dem der

vergasten Substanz vergleicht. Ist z. B. die Menge der letzteren = $s$, die der $CO_2$ = $s'$, so wäre die Dichte $D$, wenn die der $CO_2$ auf Luft bezogen als 1,529 angenommen wird:

$$D = \frac{s}{s'} \times \frac{53}{22} \times 1{,}529 \times \frac{k_6 - k_5}{k_5 - k_4} \text{ oder } = \frac{s}{s'} \times 3{,}682 \times \frac{k_6 - k_5}{k_5 - k_4}. \quad \text{(I)}$$

In dieser Formel bedeutet $\frac{k_6 - k_5}{k_5 - k_4}$ das Druckverhältnis von $CO_2$ zum Dampf. Denkt man sich $s = s'$, also die Substanz auf der Wage mit einem bestimmten Gewichte Soda genau ins Gleichgewicht gebracht, so wäre:

$$D = 3{,}682 \times \frac{k_6 - k_5}{k_5 - k_4}. \quad \text{(II)}$$

Es ist also nur notwendig, das Druckverhältnis des Substanzdampfes zu dem der $CO_2$, aus derselben Gewichtsmenge Soda erhalten, experimentell zu ermitteln, und es ergiebt sich fast durch bloſse Kopfrechnung die Dichte, ähnlich wie bei dem bekannten LANDOLT'schen Verfahren aus der bloſsen Vergleichung der Volume.

In der Figur 82 zeigt $A$ den Erhitzungsraum (Becherglas von den in der Figur angegebenen Dimensionen). Über dieses ist ein etwas weiteres, zur Hälfte abgesprengtes, ohne Boden, geschoben, wodurch bewirkt wird, daſs bei Erwärmung mit Bunsenbrenner selbst Diphenylamin und noch höher erwärmter Dampf rasch zur gewünschten Höhe ansteigt. Unten in $A$ befindet sich die Heizsubstanz. $aa$ ist ein Metallblech, auf welchem $A$ zur Erwärmung steht, $bb$ am besten eine Asbestplatte, durch deren Loch der Hals eines 150—200 ccm in der Kugel fassenden Siedekölbchens $B$ hindurchgeht, welches durch den Kork $c$ auf der Platte aufliegt. Die Ansatzröhre $d$ ist am besten 100—110 mm oberhalb des Gefäſses befindlich. Durch Kautschukschlauch dicht anstoſsend verbunden, leitet dieselbe dann zum T-Rohr $C$. Der eine Schenkel desselben verlängert

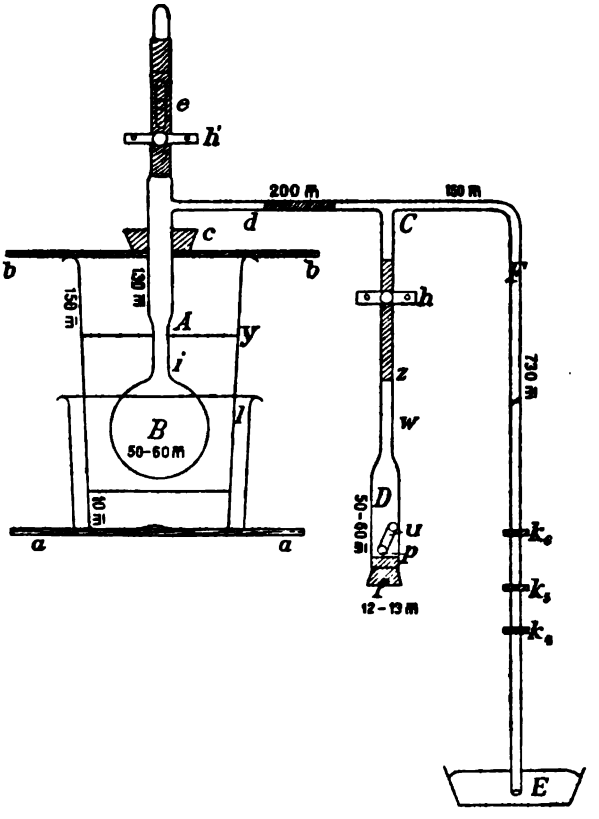



Fig. 82.

sich in das Manometer $F$, welches in das Quecksilbergefäfs $E$ endigt und mit drei, beziehentlich vier übergestreiften Kautschukringen ($k_3 k_5 k_4$) versehen ist. Dieselben müssen leicht verschiebbar sein. Der andere Schenkel des T-Rohres führt durch ein mit Quetschhahn $h$ versehenes Schlauchstück, nicht dicht anstofsend zum Entwicklungsgefäfs $D$, einem mit Ansatzröhre $w$ versehenen Glascylinder. Im weiten Gefäfschen $u$ befindet sich die abgewogene Soda, die man mit dem Kautschukpfröpfchen $f$ hineinschiebt, ehe man $D$ mit dem T-Rohre verbindet. Dann wird von oben die verd. Schwefelsäure ($\beta$) mittels ausgezogener Glasröhre hineingefüllt, so dafs sie 2—3 mm unterhalb des Randes das Becherchen umspült. Die Adhäsion und der geringe Fettüberzug des Glases verhindern vollkommen jede Berührung der Substanzen, selbst bei rascher Bewegung von $D$.

Über der Kugel $B$ wird der Hals des Siedekölbchens bis auf mindestens 5—6 mm innerem Durchmesser ausgezogen. Bei $e$ befindet sich das Substanzröhrchen im geschlossenen Schlauch, durch Kneifung desselben vom Fallen abgehalten.

Bei Vornahme der Dichtebestimmung verfuhr Vf. nach Formel (I). Das Soda- und Substanzröhrchen wurden zusammen auf der gleichen Wagschale erst leer, dann das eine, dann alle zwei gefüllt gewogen. Also eine Wägung mehr als gewöhnlich, die aber bei Formel (II) wegfällt. Man erfährt so den Wert von $\frac{s}{s'}$. Dann wird der Apparat ohne $D$ mit offnem $h$ wie in der Zeichnung zusammengestellt und die Heizflüssigkeit zum Kochen gebracht. Deren Dämpfe läfst man über die Halseinschnürung des Siedekölbchens etwa bis $y$ steigen. Ist die Erwärmung einigermafsen konstant geworden, so saugt man bei Arbeiten unter gewöhnlichem Druck bei $z$ das Quecksilber in $F$ mit dem Munde zu möglichster Höhe und sperrt $h$. Nun wird das gefüllte $D$ angesetzt, $h$ geöffnet und danach erst durch Kautschukring $k_5$ das Quecksilberniveau in $F$ markiert. Durch Neigen von $D$ läfst man jetzt die Schwefelsäure zur Soda treten, wobei geschüttelt werden mufs, bis alle $CO_2$-Blasen entwichen sind, die geringe in der Fl. gelöste $CO_2$ darf vernachlässigt werden. Das Niveau in $F$ ist durch das entwickelte Gas gesunken, man markiert mit $k_3$. Dann läfst man die Substanz bei $e$ fallen u. sich vergasen, worauf $k_4$ an $F$ entsprechend verschoben wird. Der Fehler der Volumvergröfserung des Apparats in $F$ bei der Druckvermehrung ist bei den angegebenen Verhältnissen einflufslos oder, wenn man will, leicht dadurch zu beseitigen, dafs man nach Markierung durch $k_5$ wieder auf das Niveau von $k_6$ bringt, ungefähr gleiche Druckvermehrung von $CO_2$ u. Substanz vorausgesetzt. Mit dem Entfernen von $D$, Öffnen von $h$ u. Löschen der Flamme ist die ganze Operation beendigt, die, vom Zeitpunkte konstanter Erwärmung an gerechnet, kaum 10 Min. Zeit verlangt. Die Ausmessung der Distanzen $k_6$—$k_5$ u. $k_5$—$k_4$ kann durch irgend einen beliebigen Mafsstab geschehen, im Notfall durch eine Bürettenteilung, je genauer, desto besser. (B. **23**. 919—24. 14/4. Zürich, chem. Lab. d. Univ. [März].) Sachsse.

**C. T. Heycock** und **F. H. Neville**, *Molekulargewicht der Metalle in Lösungen.* Vff. geben eine genauere Beschreibung ihrer Verss. über die Erniedrigung, die der Erstarrungspunkt von Zinn erfährt, wenn verschiedene Metalle darin gelöst sind (**89**. I. 666; vgl. auch **89**. II. 1042). Untersucht wurden: Ag, Au, Cu, Ni, Na, Pd, Mg, Zn, Pb, Cd, Hg, Bi, Ca, In, Al, Sb. Alle Metalle, aufser Sb, erniedrigen den E. von Zinn, die meisten für ein Atom in 100 Atomen Zinn um angenähert 3°. Es enthalten also die Moleküle der meisten Metalle gleichviel Atome, und wenn man annimmt, dafs z. B. das Zink in Lsgg. wie im gasförmigen Zustande ein einatomiges Molekül besitzt, müssen auch die Moleküle der meisten übrigen Metalle einatomig sein. Aluminium und Indium erniedrigen E. von Zinn etwa halb so stark als die übrigen Metalle; ihr Molekül enthält also 2 Atome. Sehr gering ist die von Quecksilber hervorgerufene Erniedrigung von E. (LChS. [20/3.*]; ChN. **61**. 189. 18/4.) Bodländer.

**R. Colley**, *Über „das Gesetz der größten Arbeit" von Berthelot und über freiwillige endothermische Prozesse.* Die Stabilität einer chemischen Verb. sieht Vf. als durch zwei wesentlich verschiedene, miteinander in keiner Beziehung stehende Faktoren bedingt an, erstens durch die Affinität, deren Größe durch die Arbeit der chemischen Kräfte bei der Vereinigung, d. h. durch die den Vorgang begleitende Wärmetönung gemessen wird, zweitens durch die Verteilung der gesamten Atomenergie zwischen den einzelnen Molekülen, die für die verschiedenen Körper eine verschiedene ist. Nimmt man an, daſs für letztere das MAXWELL'sche Verteilungsgesetz gültig ist, so wird ein Körper um so leichter zum Zerfall geneigt sein, je mehr Moleküle mit extrem groſsen, den Mittelwert übersteigenden inneren Energievorrat in ihm vorkommen. Wenn auch zur Zeit keine Möglichkeit vorhanden ist, den Einfluſs der Energieverteilung auf das Zustandekommen von Reaktionen quantitativ zu berechnen, so läſst sich doch erkennen, daſs jedenfalls die Wärmetönung allein nicht als maſsgebend und daher das „Gesetz der größten Arbeit", welches übrigens zur Zeit allgemein aufgegeben ist, keineswegs als streng gültig angesehen werden kann. (ZP. 5. 242—49. 3/4.) NERNST.

**A. W. v. Hofmann**, *Dissociationsversuche.* Gemeinschaftlich mit BUFF hatte Vf. 1860 einen Versuch beschrieben, bei dem durch den Funkenstrom eines Induktionsapparates ein abgeschlossenes, in einem Eudiometer befindliches Kohlensäurevolum alternierend in Kohlenoxyd und Sauerstoff zerlegt und wieder zur Verpuffung gebracht wird. Da von anderen inzwischen diese Erscheinung nicht beobachtet werden konnte, hat Vf. die Verss. von neuem aufgenommen und die zum Gelingen des Versuches nötigen Bedingungen genauer präzisiert. Von Vorteil ist es zunächst, die Pole der sekundären Spirale des RUHMKORFF'schen Funkeninduktors mit einer Leydener Flasche zu verbinden und letztere durch eine geeignete Zahl BUNSEN'scher Elemente (bei den Verss. des Vf's. zwei) zu speisen. Auch der Abstand der Poldrähte des Eudiometers muſs passend reguliert werden können, was man am einfachsten durch Anwendung einer dünnen, U-förmigen Glasröhre erreicht, in deren Innern der eine Platindraht sich befindet, während der andere spiralförmig herumgewickelt ist; gleichzeitig wird so die Funkenstrecke im Eudiometer verschiebbar und kann in der Höhe von etwa $^1/_4$ des abgeschlossenen Gasvolums angebracht werden, wo sie am wirksamsten ist. Das Volum der Kohlensäure wird passend zu 6—10 ccm gewählt, damit die Zeit zwischen den aufeinander folgenden Verpuffungen nicht zu groſs wird. Ggw. von Feuchtigkeit beeinträchtigt das Gelingen des Versuches. Arbeitet man unter den angegebenen, in jedem Falle im einzelnen näher auszuprobierenden Versuchsbedingungen, so gelangt man zu einer das Wesen der Dissociationserscheinungen anschaulich demonstrierenden Erscheinung; nach 10—20 Minuten erfolgt die erste Verpuffung; die folgenden gehen aber in schnellerem Tempo alle 8—15 Minuten vor sich, weil nach der ersten Verpuffung die dissociierten Gase nicht wieder vollständig zusammentreten.

Einfacher, aber weniger überraschend läſst sich die Dissociation der Kohlensäure durch den Funkenstrom in der Weise zeigen, daſs man dieselbe durch ein an beiden Enden offenes Glasrohr streichen läſst, in dessen Mitte eine Funkenstrecke sich befindet. Das austretende Gas wird über Kalilauge aufgesammelt und nach Ansammlung eines passenden Volums entzündet. Anwendung einer Leydener Flasche vergröſsert auch hier die Dissociationsgeschwindigkeit. Ersetzt man bei dem soeben beschriebenen Versuche die Funkenstrecke durch eine galvanisch zur Weiſsglut gebrachte Platinspirale, so kann eine Zerlegung nicht beobachtet werden.

Läſst man die Funken in einem mit luftfreien Wasserdampf von 100° gefüllten und mit Hg abgesperrten Eudiometer überschlagen, stellt nach etwa 10—12 Minuten den Induktionsapparat ab und läſst erkalten, so verschwindet das Gasvolum nicht vollständig, sondern es hinterbleibt ein explodierbarer, und somit aus Knallgas be-

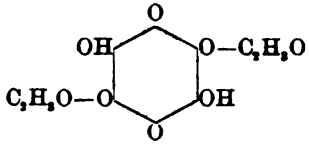
stehender Rückstand. Wirkten hingegen während der Abkühlung die Funken weiter, so tritt ohne Explosion eine allmähliche Vereinigung des dissociierten Sauerstoffes und Wasserstoffes ein, da während der Abkühlung in jedem Augenblicke das Volum der Dissociationsprodukte über das maximale Verhältnis hinauswächst, in welchem es sich dem unzerlegten Wasserdampfe gegenüber halten kann — ein für die Dissociationserscheinungen charakteristischer Versuch. Die Zerlegung des Wasserdampfes kann einfacher auch, wie bei der Kohlensäure, durch Passieren eines Glasrohres bewerkstelligt werden, welches eine Funkenstrecke enthält; im Gegensatze zur Kohlensäure kann hier die Funkenstrecke durch eine passend in der Röhre angebrachte, weifsglühende Platinspirale ersetzt werden. Eine alternierende Zers. und Rückbild. des Wasserdampfes wie bei der Kohlensäure wurde nie beobachtet.

Schliefslich hat Vf. noch die Wirk. stiller Entladungen zwischen grofsen Flächen auf Gase und Dämpfe untersucht. Leitet man einen Strom trockener Kohlensäure durch den SIEMENS'schen Ozonapparat, so findet deutliche Ozonbildung statt, die zu bedeutend ist, um sie dem der Kohlensäure unvermeidlich beigemengten Luftgehalte zuzuschreiben, was mit den von ANDREWS und TAIT, sowie später von BERTHELOT erhaltenen Resultaten im Einklange ist. Bei Beobachtung aller Vorsichtsmafsregeln, um direkte Elektrolyse auszuschliefsen, konnte auch die Zerlegung von Wasserdampf durch stille Entladungen deutlich nachgewiesen werden, unter ihrem Einflusse zerfällt, wie schon BERTHELOT fand, auch Ammoniak, sowie der Dampf von A. und Bzl. (MBerl. 1889. 183—99. [6/2.*].) NERNST.

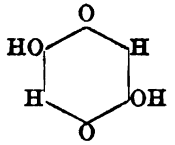
**Fr. Kehrmann**, *Einiges über Beziehungen zwischen Färbungen und chemischer Konstitution.* Vf. hat gefunden, dafs die Chinone in bezug auf Einfluſs chromophorer und salzbildender Gruppen mit den Nitro- und Azokörpern einen sehr weitgehenden Parallelismus aufweisen. Die Chinongruppe für sich allein bewirkt nur eine mehr oder weniger ausgesprochene gelbe Körperfarbe durch ihren Eintritt in das Molekül eines aromatischen KW-stoffes., während durch das gleichzeitige Vorhandensein anderer mehr oder weniger positiver Gruppen im Chinonmolekül die Gelbfärbung in verschiedenem Grade nach rot bis violett, blau, grün, ja bis schwarz hin nuanciert wird. Die Orthochinone sind durchweg intensiver gefärbt, und die Nuance ist mehr nach rot hin verschoben, als die Parachinone. $\beta$-Naphtochinon, Phenanthrenchinon sind rotgelb, $\alpha$-Naphtochinon und Anthrachinon goldgelb gefärbt; die Tetrahalogenderivate des Orthobenzochinons sind tief granatrot, Chloranil und Bromanil, die entsprechenden Derivate des gewöhnlichen Chinons, dagegen rein gelb gefärbt. Ganz analog sind die Orthonitrophenole u. die gewöhnlichen Azokohlenwasserstoffe schwefelgelb, bezw. gelb bis rotgelb, während die Paranitrophenole u. Azine beinahe farblos, bezw. hellgelb bis fast farblos sind. Vf. weist darauf hin, dafs nicht nur die Natur und Anzahl der Substituenten, sondern auch der Ort ihres Eintritts ins Molekül und ihre relative Stellung zu einander von oft sehr wesentlichem Einflusse sind und verweist mit bezug hierauf auf die Unterss. von LIEBERMANN u. v. KOSTANECKI über Oxyanthrachinone und über beizenziehende Farbstoffe. Vf. will jedoch nur verschiedene Substituenten in ihrer Wirkung miteinander vergleichen, ohne Rücksicht auf den Ort ihres Eintritts ins Molekül.

Die Ggw. von Alkylresten im Chinonmoleküle ist ohne wesentlichen Einfluſs auf die Färbung. Der Einfluſs der Halogene steigt mit dem Atomgewichte derselben; J z. B. bewirkt entschiedene Rotfärbung. Eine sehr wahrnehmbare Verschiebung nach rot wird durch Alkoxylgruppen bewirkt, weniger deutlich ist die durch die Acetamidogruppe bewirkte Veränderung nach rot. Chinone, welche nur Nitro-, Sulfo-, Carboxyl-, Cyan- u. andere stark negative Radikale neben H im Molekül enthalten, sind kaum dargestellt und wahrscheinlich nur in seltenen Fällen existenzfähig; sie scheinen nur bei Ggw. stark positiver Radikale, wie HO und $NH_2$, fest zu haften. $NO_2$ und $SO_3H$ bewirken in Oxychinonen eine mehr oder weniger ausgesprochene

Verschiebung von rot nach gelb (vgl. Nitranilsäure und Euthiochronsäure mit Paradioxychinon). Die Acetoxylgruppe wirkt ähnlich:



Paradiacetyltetroxychinon, goldgelb.



Paradioxychinon, dunkelorange.

Der Einfluſs des HO ist verschieden, je nachdem er allein auftritt oder in Kombination mit der Wirkung gleichzeitig vorhandener anderer Gruppen. Derselbe ändert sich fernerhin in gesetzmäſsiger Weise zugleich mit HO durch Salzbildung, Ätherifizierung und Esterifizierung. Eine HO-Gruppe bewirkt durchweg nur eine geringe Verdunklung des Gelb, zwei Hydroxyle sind von weit gröſserem Einflusse, Häufung von HO-Gruppen kann die Färbung nach schwarzviolett verändern; Tetroxybenzochinon z. B. ist krystallisiert pechschwarz, gepulvert violett gefärbt. Alkylreste bei Ggw. von HO wirken wenig, Halogene, steigend mit dem Atomgewicht, stärker ein; $NO_2$ und $SO_3H$ verschieben umgekehrt von rot nach gelb. Die Acetamidogruppe verschiebt stärker als Cl von gelb nach rot, $NH_2$ bewirkt starke Verschiebung nach violett hin. Die Phenylazogruppe verdeckt dagegen den Einfluſs der Chinongruppe, so daſs die Färbung der Oxyazoverbindungen in Erscheinung tritt.

Ätherifizierung bewirkt keine nennenswerte Verschiebung nach rot, Esterifizierung dagegen starke Verschiebung von rot nach gelb. Durch Ersatz des HO-Wasserstoffes durch positive Metalle tritt groſse Verschiebung von gelb nach dunkelrot, ja bis nach blau und grün ein. — Für den Einfluſs von $NH_2$ sind dieselben Umstände maſsgebend wie bei der Wirkung von HO. — Das Ergebnis der Unterss. faſst Vf. in den Satz zusammen: Wird der mit der Chinongruppe verbundene Atomkomplex, als Ganzes betrachtet, positiver, so verschiebt sich die Färbung von gelb nach rot und violett; wird dieser Komplex dagegen negativer, so erfolgt Farbenwechsel in der entgegengesetzten Richtung. — Verf. glaubt, daſs diese Regel wahrscheinlich für alle gefärbten Körper überhaupt Geltung besitzt. (ChZ. **14**. 508. 527. 541—42.) Hefelm.

**G. Massol**, *Kaliummalonate und Oxalate.* Vf. hat die Bildungswärme verschiedener dieser Salze bestimmt. Dieselbe beträgt aus der festen wasserfreien Säure und festem Kaliumhydroxyd für das wasserfreie Salz in Cal.:

| | Oxalat | Malonat |
|---|---|---|
| Neutrales Salz . . . . . | +58,87 | +48,56 |
| Saures Salz . . . . . | +34,28 | +27,87 |
| Vierfachsaures Salz . . . . | +36,09 | +31,86. |

Vf. giebt ferner nachfolgende Bildungswärmen für Doppelsalze:

| | |
|---|---|
| Natriumdiacetat $C_4H_4O_4$ fest + $C_4H_3NaO_4$ fest . . | +0,1 Cal. |
| Natriumtriacetat $2C_4H_4O_4$ fest + $C_4H_3NaO_4$ fest . . | +5,5 „ |
| Natriumdioxalat $C_4H_2O_8$ fest + $C_4Na_2O_8$ fest . . . | +3,8 „ |
| Natriumditartrat $C_8H_8O_{12}$ fest + $C_8H_4Na_2O_{12}$ fest . | +6,6 „ |
| Kaliumtetraoxalat $C_4H_2O_8$ fest + $C_4HKO_8$ fest . . | +0,95 „ |
| Kaliumtetramalonat $C_6H_4O_8$ fest + $C_6H_2KO_8$ fest . | +4,0 „ |

(Cr. **110**. 793—95. [14/4.*].) Sachsse.

## Organische Chemie.

**Friedrich Mayer**, *Eine neue Darstellungsweise der Äthylsulfosäure.* (H. I. 358.) Die bekannten Methoden leiden unter der unangenehmen Eigenschaft des Rohmaterials

— Mercaptan etc. — oder führen zunächst zu einer Doppelverb. mit Jodalkalimetall. Vf. verwendet zur Darst. Natriumäthylsulfat, welches er bei 100—120° im Luftbade während 3—4 Stdn. mit 2 Tln. im gleichen Gewicht W. gel. krystallisierten Natriumsulfit erhitzt. Das nach $C_2H_5SO_4Na + Na_2SO_3 = C_2H_5.SO_3Na + Na_2SO_4$ gebildete äthylsulfonsaure Na ist leichter l. als $Na_2SO_4$ u. wird von diesem völlig durch Auskochen mit ziemlich viel sd. A. (96° Tr.) getrennt. Das Doppelsalz des Na-Salzes mit NaJ enthält Wasser, die Formel ist $4C_2H_5SO_3Na.JNa,H_2O$, das Ba-Salz ist $(C_2H_5SO_3)_2Ba + 2H_2O$, Nadeln aus verd. A., K. des Chlorids ist 171—173°. (R. 22. 908—12. 14/4. [19/3.] Göttingen, agrikulturchem. Lab.) Wagner.

**Ossian Aschan**, *Über die in dem Erdöl von Baku vorkommenden Säuren von niedrigerem Kohlenstoffgehalt I.* Die Firma Jacob Estlander in Baku hat dem Vf. 200 kg rohe Naphtasäuren übersandt. Gewonnen sind diese bei Reinigung der Naphta mit Ätznatron. Vf. isolierte durch Dest., Darst. der Methylester u. Fraktionierung die Säuren $C_7H_{12}O_2$, $C_8H_{14}O_2$, $C_9H_{16}O_2$, deren erste beschrieben wird. Erhalten wurden aus 100 kg Rohsäure nur 70 g reine Säure $C_7H_{12}O_2$.

Voraussichtlich sind diese Säuren als Carbonsäuren des Hexahydrobenzols und seiner Homologen zu betrachten, sie sollen aber bis auf weiteres nach Markownikow's Nomenklatur bezeichnet werden.

*Hexanaphtencarbonsäure*, $C_7H_{12}O_2$, Öl, riecht harzartig u. nach Baldrian, K. 215 bis 217° (c. i. D.), $D^{18,4}_{18/4}$ 0,95025, sehr starke Säure, welche aus $CaCl_2$ HCl frei macht, $C_6H_{11}COOK$, sll. in W. u. A.; $C_6H_{11}COONa$, Prismen aus A., $(C_6H_{11}COO)_2Ca + 4H_2O$, Nadeln, scheidet sich beim Kochen der wss. Lsg. amorph in zähen Tröpfchen aus; $(C_6H_{11}CO)_2Ba$, Blätter aus sd. Lsg., zerfließt in der Mutterlauge beim Erkalten zu einem Sirup, sll. in A., weniger in W.; $C_6H_{11}COOAg$, wenig l. in W., $(C_6H_{11}COO)_2Cd$ Blättchen, wl. in k. W., leichter in w. W.; Chlorid, $C_6H_{11}COCl$, K. 167—169°, wird von W. nur langsam zersetzt; Amid, $C_6H_{11}CO.NH_2$, Blätter aus h. W., F. 123,5°, zll. in W., sonst sll., auch in HCl; Methylester, $C_6H_{11}COOCH_3$, Öl, K. 165,5—167,5° (c. i. D.), $D^{18,4}_{18/4}$ 0,90547. (B. **23**. 867—75. 14/4. [19/3.] Helsingfors. Univ.-Lab.) Wgn.

**Louis Henry**, *Glykolsäurenitril und direkte Synthese der Glykolsäure.* Das Formaldehyd verbindet sich leicht und unter schwacher Wärmeentwickelung mit Cyanwasserstoffsäure zu dem Glykolsäurenitril $CN.CH_2(OH)$. Dasselbe bildet eine dem W. ähnliche, bewegliche, farb- und geruchlose Fl. von widerlich süßlichem Geschmack. $D_{19}$.1,1. In fester Kohlensäure u. Ä. wird die Substanz fest, ll. in W., A. u. Ä., unl. in Schwefelkohlenstoff u. Bzl., K. 183° unter teilweiser Zers. bei 759 mm. 119° bei 24 mm Druck. Durch Berührung mit Alkalien u. alk. reagierenden Salzen wandelt sich das Nitril in eine krystallinische, braune M. um. Erhitzt man ein Gemenge gleicher Moleküle Nitril und Essigsäureanhydrid einige Augenblicke, so entsteht eine sehr heftige Rk., und es bildet sich das Acetat $CN.CH_2(C_2H_3O_2)$. K. 170°. Beim Erhitzen des Nitrils mit rauchender Salzsäure entsteht gleichfalls eine heftige Rk., wobei sich Glykolsäure bildet. Vf. hat die Überzeugung, daß dies die beste Methode zur Darstellung dieser Säure ist. (Cr. **110**. 759—60. [8/4.*] Sachsse.

**S. Ruhemann**, *Beiträge zur Kenntnis der Schleimsäure. I. Hydromuconsäure.* Chlormuconsäure ist eine sehr beständige Verb.; ihr Chlor wird durch Einw. von h. alkoh. Kalilösung, von $NH_3$ oder von Anilin nicht ersetzt. Der Äthyläther wird durch $NH_3$ in Chlormuconamid verwandelt. Bei Behandlung von Chlormuconsäure mit Zinn und HCl entsteht Hydromuconsäure, für welche die Formel COOH.CH: CH.$CH_2$.$CH_2$.COOH dadurch erwiesen ist, daß sie nach v. Baeyer bei Reduktion der Säure COOH.C : C.C : C.COOH entsteht. Durch Einw. von Brom auf Hydromuconsäure entsteht sowohl in wss. als in essigsaurer Lsg. die nämliche Dibromadipinsäure, die je nach der Geschwindigkeit der Erhitzung F. 185—207° hat. Ihr Äthyläther bildet lange, bei 64° schm. Nadeln und wird durch Behandlung mit $NH_3$

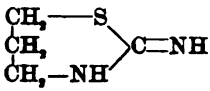
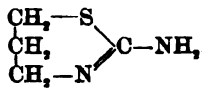
in das Amid einer mit Muconsäure isomeren Säure der Formel $C_6H_6O_4$ verwandelt. Diese *Isomuconsäure* wird leicht durch Erwärmung von Dibromadipinsäureäthyläther mit alkoh. Kali erhalten; sie bildet weifse, in W. und A. swl. Nadeln. Bei Oxydation mit Permanganat geht sie in Oxalsäure und Bernsteinsäure über, woraus sich die Formel $COOH.C:C.C.CH_2.CH_2.COOH$ ergiebt. (LChS. [20/3.*]; ChN. **61**. 189.)

BODLÄNDER.

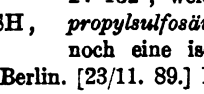
**William E. Lauer**, *Über einige Abkömmlinge des Propylamins.* (Vgl. **90**. I. 389.) Durch Einw. von KHO auf Brompropylphtalimid (**88**. 1331) entstand *γ-Oxypropylphtalimid*, F. 50—51°, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N.C_3H_6(OH)$; Rhodankalium liefert mit dem Brompropylphtalimid das *γ-Rhodanpropylphtalimid*, $C_6H_4(CO)_2.NC_3H_6CNS$, F. 95°, welches durch Kalihydrat ähnlich wie Sulfocyanäthyl zerlegt wird in die Verb. $C_{22}H_{24}KN_3S_2O_6$, KCNO, KCN und $H_2O$. Die weifsen Krystallblättchen vom F. 136° besitzen die Konstitution: $(C_6H_4.CONH.COOH.C_3H_6)_2S_2$; durch Zusatz von verd. HCl zum *Di-γ-propyldisulfiddiphtalaminsaurem K* wird die Säure selbst erhalten. Wird das Disulfid mit konz. HCl auf 200° erhitzt, so spaltet es sich in salzsaures *Dipropylamido-γ-disulfid*, $S_2(C_3H_6NH_2)_2.2HCl$, F. 218—219°, und Phtalsäure. Das Pikrat des ersteren schm. bei 145—146°.

Kaliumsulfhydrat führt das Brompropylphtalimid in *Propylmercaptophtalimid*, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NC_3H_6.SH$, F. 46°, über, das mit HCl bei 180—200° in Phtalsäure und salzsaures *γ-Amidopropylmercaptan*, F. 69°, zerfällt.

*γ-Brompropylaminbromhydrat* u. Silbersulfat setzen sich zu *γ-Amidopropylschwefelsäure*, $NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.HSO_4$, F. 221°, um; da der Körper aber neutral reagiert, so haben sich die Amidogruppe u. der Schwefelsäurerest wahrscheinlich im Molekül abgesättigt, was sich durch die Formel $\begin{matrix}CH_2—CH_2—CH_2—O\\NH_2——O——SO_2\end{matrix}$ veranschaulichen läfst. Weiter wurden aus γ-Brompropylaminbromhydrat folgende Derivate gewonnen: 1. mittels Rhodankalium das Bromhydrat von *Brompropylthioharnstoff*, $CS<\begin{matrix}NH_2\\NH.C_3H_6Br\end{matrix}$, F. 127°, welcher durch Bromwasserstoffabspaltung in den *Trimethylenpseudothioharnstoff*, F. 127°, übergeht und eine von den beiden nachstehenden Konstitutionsformeln besitzt:


oder


Eine Oxydation der Verb. durch Bromwasser hätte zu einer der Taurocarbaminsäure homologen Verb. führen müssen, ergab aber nur schwierig krystallisierende Prodd. 2. Mittels KCON den *Trimethylenpseudoharnstoff*, F. 199°; 3. mit $CS_2$ das *μ-Mercaptopenthiazolin*:



F. 132°, welches durch Bromwasser oxydiert, die *γ-Amidopropylsulfosäure*, F. über 300°, lieferte. Nebenbei hatte sich noch eine isomere Säure gebildet, deren Ag-Salz analysiert wurde. (Diss. Berlin. [23/11. 89.] I. Chem. Univ.-Lab.) PROSKAUER.

**L. Lindet**, *Darstellung der Raffinose aus der Melasse.* Man mufs die Melasse zuerst reinigen und entfärben, um sie von dem gröfsten Teile der Stoffe zu befreien, welche die Krystallisation verhindern. Man schüttelt zu diesem Zwecke die mit dem 5—6fachen Gewicht W. verd. Melasse in der Kälte mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd, wobei sich ein flockiger Nd. bildet, den man von der fast hellen Fl. abfiltriert. Das Filtrat wird zur Entfernung der Schwefelsäure mit Barytwasser gesättigt, unter Erhaltung einer schwachen Alkalinität gekocht, dann im Vakuum zur Sirupskonsistenz

eingedampft. Der Rückstand wird mit Methylalkohol aufgenommen. Die weitere Trennung der beiden Zucker beruht nur auf der gröfseren Löslichkeit der Raffinose in absolutem Methylalkohol im Vergleich zu Saccharose. Da indes die Löslichkeit der letzteren sehr rasch mit dem Wassergehalte des Methylalkohols zunimmt, so mufs die Fl. entwässert werden, was Vf. in eigentümlicher Weise vornimmt. Die Lsg. der beiden Zucker in Methylalkohol, die natürlich noch W. enthalten mufs, wird destilliert, wobei mit den Dämpfen des Methylalkohols auch Wasserdämpfe übergehen müssen. Das Destillat wird in einem zweiten Gefäfs über gebranntem Kalk aufgefangen und aus diesem unaufhörlich, und nun natürlich entwässert, in das erste Gefäfs mit der Zuckerlösung zurückdestilliert. In dem Mafse nun, wie diese hierdurch ihr W. verliert, wird die Saccharose immer unlöslicher und scheidet sich krystallinisch ab. Diese erste Scheidung, welche nur den Zweck hat, die Fl. an Raffinose anzureichern, wird nun durch Zusatz von Äthylalkohol vollständig gemacht. Die Raffinose, welche zu 11,4% in Methylalkohol von 95° l. ist, l. sich nur zu 0,06% in Äthylalkohol. Setzt man also zu der Methylalkohollösung gewöhnlichen A., so fällt ein Sirup aus, der so reich an Raffinose ist, dafs man sie leicht daraus durch Krystallisation aus Wasser oder gewöhnlichem Alkohol gewinnen kann. (Cr. **110**. 795—98. [14/4.*].) SACHSSE.

**Berthelot**, *Zur Geschichte der Zuckerarten.* (An. [6.] **19**. 500—9. April; C. **86**. 835.) SACHSSE.

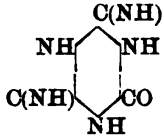
**Berthelot**, *Beobachtungen über die Raffinose.* (An. [6.] **19**. 509—15. April; C. **89**. II. 869.) SACHSSE.

**O. Loew**, *Über eine eigentümliche Bildung flüchtiger Fettsäuren aus Dextrose.* Aktiver Platinmohr bewirkt in verd. Dextroselsg. das Auftreten von ranzigem Geruch. Zusatz von Benzoësäure (0,2%) hindert die Erscheinung nicht, sie ist also wohl nicht durch Bakterien verursacht. Rohrzucker liefert den Geruch erst nach der Inversion. Zur Erklärung nimmt Vf. an, dafs eine Nebenwirkung des am Pt verdichteten u. in spezifischem Schwingungszustand befindlichen Sauerstoffs stattfände, so zwar, dafs die Zuckermoleküle sich untereinander oxydieren. Hierbei erleidet ein Teil natürlich Reduktion. Analog — durch Übertragung eines Bewegungszustandes aus dem Protoplasma — denkt sich Vf. die Fettbildung aus Zucker im Tier- und Pflanzenkörper. (B. **23**. 865—66. 14/4. [15/3.] München. Pflanzenphysiol. Institut.) WAGNER.

**A. Smolka** u. **A. Friedreich**, *Zur Kenntnis des Ammelins.* Bei Erhitzung von Dicyandiamid mit Urethan auf 190° bildet sich Ammelin nach der Gleichung:

$$CN.NH.C(NH).NH_2 + C_3H_5O_2.NH_2 = C_6H_9N_5O + C_2H_5OH.$$

Derselbe Körper entsteht auch, wenn wasserfreies schwefelsaures Biguanid (1 Mol.) mit überschüssigem Urethan (4 Mol.) im Paraffinbade auf 190° erhitzt wird. Das Ammelin ist wl. in k. und in h. W., es löst sich leicht in Säuren, verbindet sich weder mit $NH_3$, noch mit W. oder $H_2S$, läfst sich nicht acetylieren oder benzoylieren. Von den Salzen hat das Sulfat die Formel $(C_6H_9N_5O)_2H_2SO_4 + H_2O$, das Chromat hat 2 Mol. W., das Oxalat ist wasserfrei; die Salze sind unbeständig und es läfst sich die Säure aus ihnen durch W. auswaschen. Eine Verb. des Kupfers mit Ammelin konnte im reinen Zustande nicht gewonnen werden; die Analysen der unreinen Verbb. führen zu der wahrscheinlichen Formel $C_6H_9CuN_5O$. Aus der Synthese des Ammelins aus Dicyandiamid u. Harnstoff (**88**. 1461), sowie auf Biguanid u. Harnstoff (**89**. I. 715) und aus der oben angegebenen aus Dicyandiamid und Urethan leiten Vff. für das Ammelin die Formel:




ab, welche auch mit den betreffs des Phenylammelins und der Monophenylisocyanursäure (**90**. I. 587) gewonnenen Ergebnissen in Übereinstimmung steht. (SWi. **99**. II. Abteil. [6/3.*]; Sep. v. Vff.) BODLÄNDER.

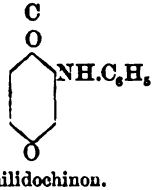
**J. F. Eykman**, *Über die Umwandlung von Allyl- in Propenylbenzolderivate, ihre Dispersion und Refraktion.* Vor einiger Zeit hat Vf. nachgewiesen, daſs der Unterschied der Dispersion und Refraktion bei Allyl- und Propenylbenzolderivaten in der verschiedenen Stellung der Doppelbindung begründet ist. Diese Feststellung läſst sich zur Konstitutionsbestimmung wohl verwerten. Bei dieser optischen Prüfung fand Vf. für *Cubebin* normale Dispersion, aber etwas geringere spez. Dispersion $\frac{\Delta}{d}$, kryoskopische Prüfung ergab doppelte Molekularformel, so daſs die Konstitution vielleicht durch $\begin{matrix}CH_2O.C_6H_3.CHOH.CH-CH_2\\ CH_2O.C_6H_3.CHOH.CH-CH_2\end{matrix}$ zu geben ist. *Apiol* u. *Isapiol* zeigen Dispersionen, welche ersteres als Allyl-, letzteres als Propenylderivat erscheinen lassen, die spezif. Dispersionen sind allerdings, trotz einfacher Molekulargröſse (**89**. II. 22), wesentlich niedriger. Bekanntlich (**88**. 857) entsteht Isapiol aus Apiol durch alkoh. KHO. Vf. fand, daſs alle Allylderivate durch dieses Reagens leicht und anscheinend quantitativ in Propenylderivate übergehen. Kryoskopische Prüfung ergab auch für diese Isomeren einfache Molekularformel. Eine umfangreiche Tabelle zeigt, daſs die Allylderivate normale, die Propenylreihe abnorm hohe Refraktion und Dispersion zeigen. Letztere, in beiden Reihen nahezu konstant, ist in der Propenylreihe etwa das $1^1/_2$ von der in der Allylreihe, die der Äther ist bei Allylderivaten geringer als die der Phenole. Die spez. Dispersionen der Allylderivate sind nahezu gleich, bei Propenylderivaten ist sie um so kleiner, je gröſser die Dichte. Vf. bevorzugt deshalb die Vergleichung der einfachen Dispersion. (B. **23**. 855—65. 14/4. [17/3.] Amsterdam.) WAGNER.

**F. St. Kipping** und **W. H. Perkin jun.**, *Phenylhexamethylenderivate.* (JCh. 57. 304—23; C. **90**. I. 114.) ARENDT.

**F. Kehrmann**, *Über Chinonimide und Amidochinone.* I. Über die Einw. von Anilin auf p-Dioxychinone, und über die Konstitution der aus alkylierten u. halogenierten Chinonen durch Einw. von Aminen entstehenden Chinonimide und Amidochinone. A. Wirken Amine auf Chinone oder substituierte Chinone, so entstehen je nach den Bedingungen Chinonimide oder Amidochinone. Während bei ersteren das Amin mit dem Chinonsauerstoff reagiert, also Verbb. wie A und B entstehen, tritt im zweiten Falle der Aminrest in den Chinonkern C.

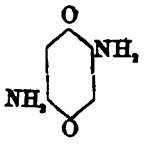
A
Chinondiimid.

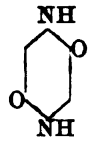
B
Chinonimid.



C
Anilidochinon.

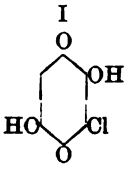
Die Konstitutionsbestimmung wird erschwert durch das Auftreten tautomerer Formen; p-Diamidochinon und p-Dioxychinonimid:

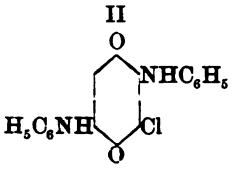


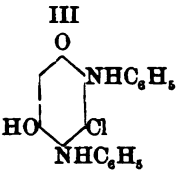



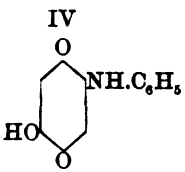

sind tautomere Formen.

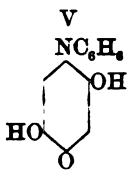
Vf. erhielt aus Chlor-p-dioxychinon (I), mit alkoh. Anilin $\beta$-Chlordianilidochinon (II) (H. III. 165). Die Einw. verläuft also wie beim p-Dioxychinon selbst (NIETZKI **89**. II. 407). Dagegen bildet Anilinacetat aus Chlor-p-dioxychinon in Eisessiglösung das isomere p-Anilidooxychinonanilid (III), welches allerdings in vier stellungsisomeren Formen existieren kann. $NH_3$ spaltet daraus 1 Mol. Anilin ab, es entsteht ein Anilidooxychinon (IV) oder Dioxychinonanilid (V):

I 

II 

III 

IV 

V 

Die Eigenschaften der Verb. III lassen sie als vollständiges Analogon des Anilidooxychinonanilids u. Anilidooxytoluchinonanilids (H. III. 170. 177) erscheinen. Anilidooxychinonanilid u. Anilidooxychinon werden durch verd. wss. KHO unter Anilinabspaltung in p-Dioxychinon übergeführt, da diese Verbb. aus Anilin und hydroxylfreiem Chinon entstehen, so müssen die Substituenten ebenfalls in p-Stellung eintreten.

p-Dioxychinon bildet sich auch durch alkoh. $H_2SO_4$ aus HOFMANN's Dianilidochinon; aus NIEMEYER's Chlordianilidochinon entsteht bei gleicher Behandlung Chlor-p-dioxychinon. Sehr leicht u. glatt erfolgt die Bildung aus dem Tetramethyldiamidochinon von MYLIUS (B. **18**. 467) durch verd. sd. KHO, kalte verd. HCl bildet nur Dimethylamidooxychinon, beim Erwärmen geht die Spaltung bis zum Dioxychinon.

Aus den mitgeteilten Thatsachen schließt Vf., daß in den untersuchten Dialkylamidochinonen die Alkylreste die p-Stellung zu einander einnehmen, weil sie in p-Dioxychinon überführbar sind, und erläutert an dem sonst vorliegenden Beobachtungsmaterial, daß bei Einw. von Aminen auf p-Chinone höchstens zwei Kernwasserstoffatome durch Aminreste ersetzbar sind, sowie daß diese stets zu einander in p-Stellung treten. (B. **23**. 897—907. 14/4. [17/3.] Coblenz.) WAGNER.

**Rudolf Leuckart**, *Über die Einwirkung von Ammoniumformiat auf Ketone* (mitgeteilt von K. BUCHKA). Wie sich aus den früheren Unterss. von LEUCKART in Gemeinschaft mit E. BACH, A. SÜLLWALD, H. LAMPE und H. JANSSEN ergab, werden Aldehyde und Ketone der aromatischen Reihe beim Erhitzen mit Ammoniumformiat durch das frei werdende Kohlenoxyd reduziert und durch Anlagerung von Ammoniak in die entsprechenden Basen übergeführt, so z. B. Benzaldehyd in Benzylamin:

$$C_6H_5CHO + HCOONH_4 = C_6H_5.CH_2.NH_2 + CO_2 + H_2O;$$

als Nebenprodd. entstehen hierbei: Formylbenzylamin, $C_6H_5CH_2NH.CHO$, Dibenzylamin, $(C_6H_5CH_2)_2NH$, Formyldibenzylamin, $(C_6H_5CH_2)_2N.CHO$, und reichlich Tribenzylamin, $(C_6H_5CH_2)_3N$. Nach vorliegender Unters., welche in Gemeinschaft mit A. SÜLLWALD ausgeführt wurde, ergab es sich, daß auch die aromatischen Diketone beim Erhitzen mit Ammoniumformiat zunächst reduziert werden, daß aber dann durch Vereinigung von zwei Molekülen Ammoniak entweder mit 1 Mol. des Diketons und 1 Mol. des entstandenen Benzaldehyds oder mit 2 Mol. Diketon stickstoffhaltige, hochmolekulare Kondensationsprodd. entstehen, welche schon früher durch Einw. von Ammoniak auf Diketone erhalten worden waren. Benzoïn verhält sich wie die aromatischen Diketone. Aliphatische Aldehyde und Ketone liefern schließlich mit Ammoniumformiat stark basische, den Pyridinderivaten wahrscheinlich nahe stehende Verbb. — Erhaltene Verbb. 1. *Azobenzil* (ZINCKE, A. **34**. 190): nach JAPP: $C_6H_5.C(=O)\diagdown$ / $C_6H_5.C(=N)\diagup$ $C.C_6H_5$ (F. 113°, farblose Nadeln oder Blättchen), ferner als Nebenprod. *Lophin*, $C_{21}H_{16}N_2$, durch Erhitzen (215—220°) von Ammoniumformiat mit Benzil; 2. *Benzoïnimid* (ERDMANN A. **135**. 181) oder *Ditolanazotid* (nach JAPP):

$C_6H_5.C—N—C.C_6H_5$
$C_6H_5.C—N—C.C_6H_5$ (F. 245°, farblose Nadeln), mittels Benzoïn; 3. *Diphenanthrenazotid* (GRÄBE B. **7**. 785), nach JAPP: $C_6H_4.C—N—C.C_6H_4$
$C_6H_4.C—N—C.C_6H_4$ (F. über 300°, grünliche Nädelchen, gelbrotes Pulver), aufserordentlich beständig, erhalten mittels Phenanthrenchinon; 4. *Anthracen*, $C_{14}H_{10}$, mittels Anthrachinon; daher hier nur reduzierende Wirkung des Ammoniumformiats; 5. Drei Basen: $C_8H_{15}N$ (K. 155—156°, farbl. Öl, Alkaloidgeruch); $C_{10}H_{13}N$ (K. 195—200°, gelbes Öl von betäubendem Geruch); $C_{10}H_{19}N$ (K. 260—270°, gelbbraunes Öl von heftigem Geruch), mittels Aceton. Letztere, coniinähnlich riechende Basen gehören, wie schon oben erwähnt, wahrscheinlich zur Pyridinreihe. (Jpr. [2.] **41**. 330—40. 12/3.) WACHTER.

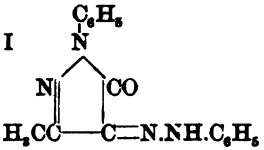
**Otto Fischer** und **Eduard Hepp**, *Oxydation des Orthophenylendiamins*. Vff. haben ihre Verss. über das Oxydationsprod., welches sie (**89**. I. 427, H. III. 1058) als *Diamidophenazin* bezeichneten, fortgesetzt, und finden, dafs eine o-Diamidoverb. vorliegt, weil sie mit Benzil ein Chinoxalin giebt (vergl. KEHRMANN **89**. II. 684 und NIETZKI **90**. I. 35).

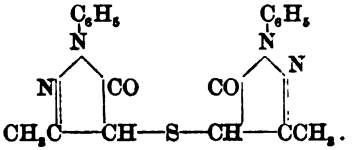
Das von HÜBNER und FRERICHS beschriebene Einwirkungsprod. von JCN auf o-Phenylendiamin (H. III. 890) ist Diamidophenazin, entspricht also nicht der Formel $C_{13}H_{12}N_4$. Amidoazokörper, z. B. Benzolazo-$\alpha$-naphtylamin, bilden aus o-Diaminen Monamidophenazine.

*Diamidophenazin*: Chlorhydrat, $C_{12}H_{10}N_4HCl + 3H_2O$, also nicht $C_{24}H_{18}N_8O + 5H_2O + 2HCl$ (WIESINGER), Chinoxalin aus Benzil, $C_{26}H_{16}N_4 + 2H_2O$, Blättchen aus Toluol, *Dioxyphenazin*, $C_{12}H_8N_2O_2 + {}^1/_2H_2O$, beim Erhitzen der Diamidoverb. mit 10 Tln. konz. HCl auf 200°, rotgelbe Nadeln aus verd. A., Sulfat, $(C_{12}H_8N_2O_2)_2H_2SO_4 + 2H_2O$, Diacetylverb., $C_{16}H_{12}N_2O_4$, gelbliche Tafeln aus h. Bzl., F. 230°.

*$\alpha$-Amido-$\alpha$-naphtophenazin*, $C_{16}H_{10}N_2O$, aus o-Phenylendiamin und Benzolazo-$\alpha$-naphtylaminchlorhydrat in alkoh. Lsg., nach 5—6 Stdn. bei 160°, gelbe Nadeln oder Blättchen aus sd. A., F. 264°, unl. in W. und Alkali, wl. in Bzl., Ä., k. A., l. in konz. $H_2SO_4$ oder HCl mit grüner Farbe; $(C_{16}H_{11}N_3)_2H_2PtCl_6$, rote, wl. Nadeln; $C_{16}H_{11}N_3.HAuCl_4$, gelbrote Blättchen, zwl. in W. und A., Acetat, $C_{18}H_{13}N_3O$, hellgelbes, kryst. Pulver aus Eg., konz. HCl bildet das Chlorhydrat einer Oxybase $C_{16}H_{10}ON_2$, rötl. Nadeln aus h. A., bei der Destillation mit Zn-Staub entsteht Naphtophenazin. (B. **23**. 841—47. 14/4. [14/3.] Erlangen u. Biebrich a/Rh.) WGN.

**K. Buchka** und **Ch. Sprague**, *Über die Einwirkung des Phenylhydrazins auf den Thiacetessigester*. Die bei der Rk. erfolgende Bild. von *Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon* (I) ist **89**. II. 911 unter Annahme eines schwefelhaltigen Zwischenproduktes (II) erklärt worden:

I 

II 

Verläuft die Rk. in Eg.-Lsg., so wird nur dieses Zwischenprod., das *Thiophenylmethylpyrazolon*, gebildet, welches auch aus Phenylmethylpyrazolon und $SCl_2$ erhalten werden kann. Die Verb. ist wahrscheinlich identisch mit der von MICHAELIS und PHILIPS (**90**. I. 675) erhaltenen, die Unterschiede in der Zus. dürften durch Krystallwasser oder Krystallalkohol bedingt sein.

*Thiophenylmethylpyrazolon*, $C_{20}H_{18}N_4SO_2$, Blättchen aus A., Bzl., Aceton, zerfällt bei etwa 183°, wl. in A., Bzl., Aceton, schwache Base, Phenylhydrazin bildet haupt-

sächlich Thiophenylmethylhydrazolon, daneben etwas Bisphenylmethylpyrazolon. (B. **23**. 847—55. 14/4. [14/3.] Göttingen. Univ.-Lab.) WAGNER.

**A. E. Dixon**, *Semithiocarbazide*. (JCh. **57**. 257—67. — C. **90**. I. 677.) ARENDT.

**R. Meldola**, *Die Bildung von Triazinderivaten*. Durch Einw. von Benzylidinderivaten der Amine auf ein Diazosalz werden zunächst Orthazoverbindungen gebildet, die beim Erhitzen der eisessigsauren Lsg. in Triazinderivate übergehen, indem Kondensation zwischen den Benzyliden- und den Azogruppen eintritt. So wurde aus Benzyliden-$\beta$-naphtylamin u. Diazobenzolchlorid Diphenyl-$\alpha\beta$-naphtotriazin, Formel:

$$C_{10}H_6<\begin{matrix}N-N.C_6H_5\\ |\quad\ |\\ N-CH.C_6H_5\end{matrix}$$

bereitet. Es ist eine schwache Base und bildet weiſse, bei 193—194° schm. Nadeln, wl. in Bzl., swl. in A. Vf. ist mit der Darstellung anderer Triazinderivate beschäftigt. (LChS. [20/3.*]; ChN. **61**. 188—89.) BODLÄNDER.

**Rudolf Leuckart**, *Über einige Synthesen mittels Phenylcyanat* (mitgeteilt von K. BUCHKA). Vorliegende Untersuchungen wurden von R. LEUCKART und seinen Schülern P. PRÜSSING, M. SCHMIDT, E. WRAMPELMEYER und W. HERZBERG ausgeführt und finden sich hierüber in B. **18**. 875 und 2338 und in Nachr. d. k. Ges. d. Wiss. Göttingen **1884**. 386 vorläufige Mitteilungen. — In der FRIEDEL u. CRAFT'schen Rk. analoger Weise verbindet sich das *Phenylcyanat* $CONC_6H_5$ (K. 163°) bei Ggw. von Aluminiumchlorid a. mit den aromatischen KW-stoffen. (Bzl. und dessen Homologe, Diphenyl, Naphtalin) unter Bildung von Säureaniliden, z. B.:

$$C_6H_6 + CONC_6H_5 = C_6H_5CONHC_6H_5;$$

b. mit den Alkyläthern der Phenole unter Bildung von Aniliden alkylierter Oxysäuren, z. B.:

$$CH_3OC_6H_5 + CONC_6H_5 = CH_3O.C_6H_4.CONHC_6H_5.$$

Die Carbonylgruppe tritt hierbei vorzugsweise in die Parastellung zu einem der bereits in dem aromatischen Kern enthaltenen Substituenten, falls diese Stellung noch nicht besetzt ist; ist dagegen letztere nicht mehr frei, so kann die Carbonylgruppe auch eine andere Stellung einnehmen. Durch den Eintritt stark elektronegativer Atome und Atomgruppen (Cl, Br, $NO_2$, CN) in den aromatischen Kern wird die Rk. verhindert. Mit Phenolen und substituierten aromatischen Amiden reagiert Phenylcyanat so, daſs die Umsetzung unter Beteiligung der Hydroxylgruppe, resp. Amidogruppe stattfindet, indem mit ersteren substituierte Carbaminsäureester, mit den Aminen aber substituierte Harnstoffe entstehen. Obwohl nach obigen Gleichungen die Rk. scheinbar durch einfache Aneinanderlagerung ohne Austritt von Salzsäure erfolgt, und auch bei Ausführung der Verss. eine Salzsäureentwicklung erst nach weiterem Zusatz von Aluminiumchlorid eintritt, so ist nach den angestellten Versuche das Auftreten von Salzsäure dennoch wesentlich für den Verlauf der Rk. Es kann hierbei angenommen werden, daſs das Phenylcyanat sich mit der Salzsäure zu dem wenig beständigen Chloride der Phenylcarbaminsäure vereinigt: $CONC_6H_5 + HCl = ClCONHC_6H_5$, welch' letzteres dann, wie folgt, reagiert:

$$Cl.CO.NHC_6H_5 + C_6H_6 = C_6H_5CONHC_6H_5 + HCl.$$

Dargestellte Verbb.: 1. *Benzanilid*, $C_6H_5.CONHC_6H_5$ (F. 158—159°, Nädelchen aus A.), aus Phenylcyanat und Benzol. 2. *p-Toluylsäureanilid*, $CH_3.C_6H_4.CONH.C_6H_5$ (F. 145°, Nadeln aus A.), mittels Toluol. 3. *p-Xylylsäureanilid*, $(CH_3)_2C_6H_3.CO.NHC_6H_5$ (F. 104°, aus A.), mittels o-Xylol. 4. *Xylylsäureanilid* $(CH_3)_2C_6H_3.CONHC_6H_5$ (F. 141°, Nadeln aus A.), mittels m-Xylol. 5. *Isoxylylsäureanilid* $(CH_3)_2C_6H_3CONHC_6H_5$ (F. 140°, farblose Nadeln), mittels p-Xylol. 6. *$\beta$-Isodurylsäureanilid*, $(CH_3)_3C_6H_2CONHC_6H_5$ (F. 165°, farblose Nadeln aus A.), mittels Mesitylen. 7. *Durylsäureanilid*, $(CH_3)_3C_6H_2CONHC_6H_5$ (F. 178°, farblose Nadeln aus A.), mittels Pseudocumol. 8. *p-Diphenylmonocarbonsäureanilid*, $C_6H_5.C_6H_4CONHC_6H_5$ (F. 212°,

farblose Nadeln aus A.), mittels Diphenyl. 9. *α-(?)-Naphtoësäureanilid*, $C_{10}H_7CONHC_6H_5$ (F. 161°, farblose Nadeln aus A.), mittels Naphtalin. 10. *p-Toluylsäure-p-toluid*, $CH_3.C_6H_4CONHC_6H_4CH_3$ (F. 158—159°, farblose Nädelchen aus A.). 11. *p-Methoxybenzanilid*, $CH_3O.C_6H_4.CONHC_6H_5$ (F. 168—169°, farblose Blättchen aus A), mittels Anisol. 12. *p-Äthoxybenzanilid*, $C_2H_5O.C_6H_4.CONHC_6H_5$ (F. 170°, weiſse Prismen aus A.), mittels Phenetol. 13. *m-Methyl-p-methoxybenzanilid*, $(CH_3)(CH_3O)C_6H_3.CONHC_6H_5$ (F. 147°, weiſse Nadeln), mittels o-Kresolmethyläther. 14. *m-Methyl-o-methoxybenzanilid*, $CH_3(CH_3O).C_6H_3CONHC_6H_5$ (F. 96°, weiſse Nadeln aus A.), mittels p-Kresolmethyläther. 15. *Methylpropylmethoxybenzanilid*, $(CH_3)(C_3H_7)(CH_3O)C_6H_2.CONHC_6H_5$ (F. 166°, weiſse Täfelchen aus A.), mittels Thymolmethyläther. 16. *α-Methoxynaphtoësäureanilid*, $CH_3O.C_{10}H_6.CONHC_6H_5$ (F. 218°, Nadeln aus A.), mittels α-Naphtolmethyläther. 17. *β-Methoxynaphtoësäureanilid*, $CH_3O.C_{10}H_6.CONHC_6H_5$ (F. 169°, Täfelchen aus A.), mittels β-Naptholmethyläther. 18. *Phenylcarbaminsäurephenylester*, $C_6H_5O.CO.NHC_6H_5$ (F. 124°, weiſse Nadeln aus A.), mittels Phenol. 19. *Phenylcarbaminsäure-o-toluylester*, $(CH_3)^1.C_6H_4O^2.CONHC_6H_5$ (F. 145°, Nadeln aus A.), mittels o-Kresol. 20. *Phenylcarbaminsäure-p-toluylester*, $(CH_3)^1.C_6H_4O^4.CONHC_6H_5$ (F. 114°, weiſse Blättchen, ll. in h. A.), mittels p-Kresol. 21. *Phenylcarbaminsäurethymylester*, $(CH_3)(C_3H_7)C_6H_2O.CONHC_6H_5$ (F. 104°, weiſse Nadeln aus A.), mittels Thymol. 22. *Phenylcarbaminsäure-α-naphtylester*, $C_{10}H_7O.CONHC_6H_5$ (F. 177—178°, Nadeln aus A.), mittels α-Naphtol. 23. *Phenylcarbaminsäure-β-naphtylester*, $C_{10}H_7O.CONHC_6H_5$ (F. 155—156°, Blättchen aus A.), mittels β-Naphtol. 24. *Mono-m-nitrodiphenylharnstoff*, $C_6H_5NH.CO.NHC_6H_4.NO_2$ (F. 198,5°, l. in A.). 25. *Mono-p-nitrodiphenylharnstoff*, $C_{13}H_{11}N_3O_3$ (F. 212°, l. in A.), mittels p-Nitranilin. 26. *Phenyl-m-nitro-p-toluylharnstoff*, $C_6H_5NH.CO.NHC_6H_2.CH_3.NO_2$ (F. 194°, citrongelbe Nadeln aus A.), mittels m-Nitro-p-toluidin. 27. *Phenyl-o-amidotolylharnstoff*, $C_6H_5NH.CO.NHC_6H_2.CH_3.NH_2$ (F. 197—198°, farblose Nadeln aus A.), mittels Toluylendiamin. 28. *o-Oxydiphenylharnstoff*, $C_6H_5NH.CO.NHC_6H_4.OH$ (F. 165—166°, bandartige Krystalle aus W.), mittels o-Amidophenol. 29. *Acetyl-o-amidodiphenylurethan*, $C_6H_5NHCO.OC_6H_4NHCOCH_3$ (F. 162°, rötliche Nadeln), mittels Acetyl-o-amidophenol. 30. *Phtalanilphenylurethan*, $C_6H_5NHCOOC_6H_4.N<\begin{matrix}OC\\OC\end{matrix}>C_6H_4$ (F. 160 bis 165°, farblose Nadeln aus A.), mittels Oxyphtalanil. (Jpr. [2.] **41**. 301—29. 12/3.)

WACHTER.

**A. E. Dixon**, *Über einen Phenyläther der Phenylthiocarbaminsäure*. (JCh. **57**. 268. — C. **90**. I. 715.) ARENDT.

**E. A. Werner**, *Beiträge zur Chemie der Thiocarbamide. Wirkung von Benzylchlorid und Allylbromid auf Thiocarbamid, Phenyl- und Diphenylthiocarbamid*. (JCh. **57**. 283—304. — C. **90**. I. 715.) ARENDT.

**Fred. W. Rothschild**, *Über einige Harnstoffderivate der Amidoximmtsäure*. o-Amidozimmtsäure 1. in salzsaurer wss. Lsg. mit KCNO behandelt, führte zum entsprechenden Harnstoff, bezw. zur *o-Uramidoximmtsäure*, $CONH_2.NH.C_6H_4.C_3H_3O_2$; 2. mit Rhodankalium zur *o-Rhodanamidoximmtsäure*, $C_6H_4NH_2.CNS.C_3H_3O_2$, F. 152°, letztere ging beim Erhitzen auf 110—120° in *o-Thiouramidoximmtsäure*, $CS.NH_2.NH.C_6H_4.C_3H_3O_2$, F. 236—239°, über; 3. mit Allylsenföl bei 100° im geschlossenen Rohr bildet sich *o-Allylthiouramidoximmtsäure*, $CS(NH.C_3H_5)(NH.C_6H_4.C_3H_3O_2)$, F. 204—208°; 4. mit Phenylsenföl: *o-Phenylthiouramidoximmtsäure*, $CS(NH.C_6H_5).(NH.C_6H_4C_3H_3O_2)$, F. 235—237°; 5. mit $CS_2$: *o-Carbonstyryldithiocarbaminsäure*, $CS.SH.NH.C_6H_4.C_3H_3O_2$, F. 185—187°.

Aus der m-Amidozimmtsäure wurde die *m-Rhodanamidoximmtsäure* (mit Hilfe von Kupferrhodanür), F. 148—149°, gewonnen. Die Verss. mit KCON führten zu keinen reinen Verbb. Ähnlich ging es mit *p-Amidoximmtsäure;* die *Rhodanverbindung* derselben schm. noch nicht bei 272°, zers. sich beim plötzlichen Erwärmen.

Die Überführung des Rhodanids in den entsprechenden Harnstoff gelang ebenfalls. (Diss. Berlin. [23/11. 89.] I. Chem. Univ.-Lab.) PROSKAUER.

**Julius Ephraim**, *Über einige Abkömmlinge des Desoxybenzoins.* Vf. hat auf Veranlassung von S. GABRIEL die Einw. von Phtalsäureanhydrid auf Phenylessigsäure-o-carbonsäure (Homphtalsäure) studiert. Beim Erhitzen beider auf 190° entsteht die *Desoxybenzoin-o-dicarbonsäure*, $C_{16}H_{12}O_5$, von der Konstitution $COOH.C_6H_4.CH_2.CO.C_6H_4.COOH$, F. 238—239°, neben einer noch zu erwähnenden anderen Verb. Die erstere Substanz wird durch HJ und Phosphor in Dibenzyl-o-dicarbonsäure umgewandelt; alkoh. $NH_3$ liefert damit *Desoxybenzoin-o-dicarbonimidosäure*, $C_{16}H_{11}O_3N$, deren Konstitution noch nicht sicher festgestellt ist; wahrscheinlich liegt hier eine Isobenzolphtalimidin-o-carbonsäure, $\begin{matrix} C_6H_4—C=CH.C_6H_4 \\ | \quad\quad | \\ COOH.HN——CO \end{matrix}$, vor; $POCl_3$ spaltet aus der Imidosäure 1 Mol. W. ab unter Bildung der Verb. $C_{16}H_9O_2N$. Beim Einleiten von HCl in die alkoh. Lsg. der Desoxybenzoindicarbonsäure und Behandlung des mit W. entstehenden Nd. mit Soda wurde die Verb. $C_{16}H_{10}O_4$ erhalten, welche als das *Anhydrid der Säure* anzusehen ist von der Konstitution $C_6H_4<\begin{matrix} CH_2——CO \\ CO—O—CO \end{matrix}>C_6H_4$. Bei Einw. von Äthyljodid auf das in A. suspendierte Ag-Salz der Säure entstand ebenfalls nur das letztere innere Anhydrid. Einwirkung von Hydroxylamin auf Desoxybenzoindicarbonsäure führt zu einem *Oximidolakton*, $C_{16}H_{11}O_4N$, F. 229—230°. Natriumamalgambehandlung führte zu dem *Laktid der Tolylenhydrat-o-dicarbonsäure*, $C_{16}H_{12}O_4$, F. 201°, aus welcher durch Barythydrat u. darauffolgender Behandlung mit Silbernitrat das *Silbersalz der Tolylenhydrat-o-dicarbonsäure*, $C_6H_4<\begin{matrix} CH_2—CH—OH \\ COOAg \quad AgOOC \end{matrix}>C_6H_4$, erhalten wurde. Die freie Säure scheint nicht existenzfähig zu sein; ihr Ba-Salz enthält 2 Mol. $H_2O$.

Das bei der Darst. der Desoxybenzoin-o-dicarbonsäure erwähnte Nebenprodukt, welches bei 250° schm., kann als $C_{16}H_{10}O_4$ zusammengesetzt angesehen werden, ist aber nicht mit dem Anhydrid der ersteren Säure identisch, sondern nur isomer; denn eine Behandlung mit alkoh. Kali führte zu einer der o-Dicarbonsäure isomeren Säure. Vielmehr kam das Nebenprodukt als ein „Doppellakton" betrachtet werden. (Diss. Berlin. [12/3.] I. Chem. Lab. d. Univ.) PROSKAUER.

**E. Jungfleisch**, *Camphersäuren.* Die Arbeit enthält ausführlichere Angaben über die Löslichkeitsverhältnisse verschiedener Camphersäuren, über welche schon früher (**89.** II. 82) kurz berichtet worden ist. 100 Tle. der Lösung enthielten:

| | bei 10° | 20° | 30° | 40° | 50° | 60° | 70° | 80° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Gewöhnl. Rechtscamphersäure . | 6,07 | 6,96 | 8,05 | 9,64 | 12,40 | 16,42 | 21,94 | 31,30 |
| Linkssäure aus Matricaria . . | „ | 6,95 | 7,98 | „ | „ | „ | „ | „ |
| Linkssäure a. Mesocamphersäure | 2,30 | 2,65 | 3,20 | 4,23 | 6,35 | 9,25 | 13,22 | 18,96 |

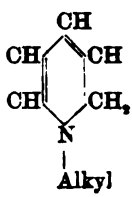
(Cr. **110**. 790—93. [14/4.*].) SACHSSE.

**Alb. Edinger**, *LIV. Zur Kenntnis des Pyridins und seiner Beziehungen zum Chinolin, Isochinolin und den Alkaloiden.* Beim Verseifen des Pyridinbenzylchlorids mit feuchtem Silberoxyd entsteht, wie bei den Alkaloidderivaten eine quaternäre hydroxylierte Base nach folgender Gleichung:

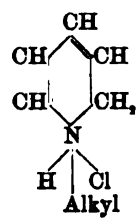
$$C_5H_5N.C_7H_7Cl + AgOH = C_5H_5NC_7H_7OH + AgCl.$$

Die Base wird durch Sauerstoff und Kohlensäure leicht angegriffen und durch letztere in kohlensaures Salz (dunkelroter Krystallbrei) übergeführt. Das salzsaure Salz der Base wird durch Ammoniak nicht angegriffen und liefert mit Platinchlorid bei Ggw. von Salzsäure ein hellgelbes *Platindoppelsalz*, $(C_5H_5N.C_7H_7Cl)_2PtCl_4$ (F.

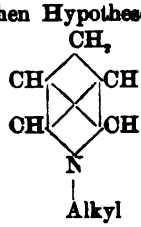
220°, Nadeln), welches identisch mit dem aus dem Additionsprod. in wss. Lsg. auf analoge Weise dargestellten Präparate ist. — Bei der Verseifung des Pyridinbenzylchlorids (konz. wss. Lsg.) am besten mit Ätznatron (fest), Lösen der ausgeschiedenen Base (rotes Öl) in A., Ansäuern der Lsg. mit trockenem Salzsäuregas und Ausfällen mit alkoh. Platinchlorid erhält man das *Platindoppelsalz*, $(C_5H_4N.C_7H_7.HCl)_2PtCl_4 + {}^1/_2 C_2H_5.OH$ (F. 199°, krystallin.), welches, obwohl es denselben F. besitzt, dennoch mit dem aus dem Additionsprod. in alkoh. Lsg. dargestellten Platindoppelsalz nicht identisch zu sein scheint, da letzteres u. a. mit $^1/_3$ Mol. Krystallalkohol krystallisiert. In wss. Lsg. erhält man aus der Base das *Doppelsalz* $(C_5H_4N.C_7H_7HCl)_2PtCl_4 + 12H_2O$ (hellgelb), welches mit 12 Mol. W. krystallisiert, und deren salzsaures Salz durch Ammoniak zerlegbar, äuſserst unbeständig und mit dem entsprechenden Additionsprod. nicht identisch ist. Ein kohlensaures Salz bildet diese Base nicht. Es schlieſst sich demnach das freie Pyridin in seinem Verhalten auſs engste den Alkaloiden und dem Isochinolin an. Eine Erklärung des Verseifungsprozesses mit feuchtem Silberoxyd erscheint überflüssig; hinsichtlich der Wirkung der Ätzalkalien hingegen scheint nur festzustehen, daſs keine sauerstoffhaltigen Ammoniumbasen entstehen. Zulässig erscheint die HOFMANN'sche Formel auch für die in der Kälte dargestellte Base:

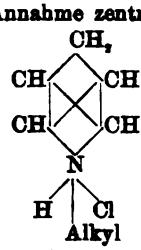



, da deren salzsaures Salz:



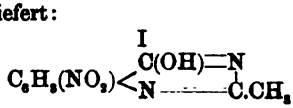

nicht identisch mit dem Additionsprod. ist und nur fünfwertigen Stickstoff besitzt. Das Verseifungsprod. und sein salzsaures Salz lassen sich dann nach der HOFMANN'schen Hypothese bei Annahme zentraler Bindungen folgendermaſsen konstruieren:

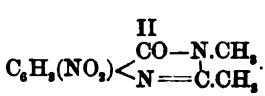



Hinsichtlich der Konstitution des Pyridins ergiebt sich, daſs das Stickstoffatom des freien Pyridins ähnlich funktioniert, wie bei den Alkaloiden und dem Isochinolin, nicht aber wie bei dem gewöhnlichen Chinolin, so daſs auch der in dem letzteren enthaltene sogenannte Pyridinkern andere Bindungen aufweisen muſs, als das freie Pyridin. Zur Aufklärung der inneren Konstitution des letzteren sollen zunächst die Additionsprodd. von $\alpha$-ständigen substituierten homologen Pyridinen verseift werden. (Jpr. [2.] **41.** 341—59. 12/3. und Separatabdruck 27/3. [Freiburg i. Br.] Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

**H. Dehoff**, *Über Nitro- und Chlorderivate des β-Methyl-δ-oxychinazolins.* (Vorläufige Mitteilung.) Beim Eintragen von Anhydroacetyl-o-amidobenzamid in konz. rote rauchende Salpetersäure entsteht das Nitroderivat I. (mikrokrystallin., gelbes Pulver), welches eine Säure ist und den *Methyläther* II. (F. 165°, fast weiſse Nadeln) liefert:




Phosphorpentachlorid verwandelt obiges Anhydrid beim Erhitzen (170°) in den Körper $C_9H_4Cl_4N_2$ (F. 124—125°, weiſse Nadeln aus verd. A.), aus welchem durch

Ätzkali die Verb. $C_9H_5Cl_2N_2O$ (F. 206—207°, gelbliche Prismen) entsteht, deren Äthyläther $C_{11}H_9N_2Cl_2O$ (F. 75°) aus A. in weifsen Nadeln krystallisiert. (Jpr. [2] **41**. 368. 12/3. Leipzig. Lab. von A. WEDDIGE.) WACHTER.

**C. Liebermann** und **F. Giesel**, *Über ein Nebenprodukt der Cocaïnsynthese.* Vff. haben ihr *Methylcocaïn* (**90**. I. 681) mit EINHORN's *Rechtscocaïn* (**90**. I. 680) verglichen und halten beide Verbb. für identisch. Die Krystallformen des Benzoylecgoninchlorhydrates sind nach FOCK gleichfalls identisch. Benzoyl(methyl)ecgoninchlorhydrat rhombisch, 0,8361 : 1 : 0,5184. (B. **23**. 926—29. 14/4. [26/3.].) WAGNER.

**Alfred Einhorn** und **Albert Marquardt**, *Zur Kenntnis des Rechtscocaïns und der homologen Alkaloide.* Die Vff. haben früher (**90**. I. 680) gezeigt, dafs Ecgonin leicht in Rechtsecgonin übergeführt werden kann. Sie beschreiben nun eine Reihe homologer *Rechtscocaïne*, die durch Einw. von Benzoylchlorid auf verschiedene Ester des Rechtsecgonins gewonnen wurden. Sie charakterisieren ferner ihr Rechtscocaïn näher und sind der Überzeugung, dafs dasselbe mit dem Methylcocaïn von LIEBERMANN und GIESEL (**90**. I. 681 vor. Ref.) identisch ist, was letztere auch glauben (siehe oben). Die Bild. des Rechtscocaïns im Fabrikbetriebe halten Vff. für möglich, wenn nämlich die saure Ecgoninlsg., um Bild. von Anhydroecgonin zu vermeiden, mit $Na_2CO_3$ abgestumpft und die Fl. hierbei alkalisch geworden ist.

Neu beschrieben sind: *Rechtscocaïn*, $C_{17}H_{21}NO_4.HBr + H_2O$, prismatische Nadeln aus h. W., $C_{17}H_{21}NO_4.HJ$, Blättchen mit Krystallwasser aus h. W., wl. in k. W., $C_{17}H_{21}NO_4.H_2SO_4$, sll. in W., wl. in A.; *Benzoylrechtsecgoninäthylester*, $C_{18}H_{25}NO_4$, Prismen, F. 57°, $C_{18}H_{25}NO_4.HCl + H_2O$. Blättchen aus W. oder A., F. 215°; *Benzoylrechtsecgoninpropylesterchlorhydrat*, $C_{19}H_{25}NO_4HCl + H_2O$, Prismen aus W. od. A., F. 220°, die Base, wie die folgenden, ölig; *Benzoylrechtsecgoninisobutylesterchlorhydrat*, $C_{20}H_{27}NO_4.HCl + H_2O$, Nadeln aus h. W., A., Essigester, F. 201°; *Benzoylrechtsecgoninamylester*, $C_{21}H_{29}NO_4.HCl$, Nadeln aus W., A., Essigester, F. 217°. Die Ester des Rechtsecgonins sind ebenfalls ölig, ihre zuerst ölig ausfallenden Goldsalze erstarren allmählich. Goldsalze: des Rechtsecgoninäthylesters, $C_{11}H_{19}NO_3.HAuCl_4$, zitronengelbe Krystalle aus verd. A., F. 115°; des Rechtsecgoninpropylesters, $C_{12}H_{21}NO_3.HAuCl_4$, orangefarbene Krystalle aus verd. A., F. 132°; des Rechtsecgoninisobutylesters, $C_{13}H_{23}NO_3.HAuCl_4$, orangefarbene Blättchen, F. 130°; des Rechtsecgoninamylesters, gelbe Prismen aus A., F. 152°. (B. **23**. 979—88. 14/4.) WAGNER.

**Ernst Schmidt**, *Über eine neue Base aus der Wurzel von Scopolia atropoides.* Zwei von BENDER als Hyoscinhydrobromid u. Hyoscin dem Vf. eingesandte Präparate, welche derselbe bei Verarbeitung von 100 kg Scopolia atropoides gewonnen hatte, erwiesen sich bei der näheren Unters. nicht als identisch mit dem von LADENBURG als Hyoscin bezeichneten Alkaloïd. Die freie Base schm. bei 59°, verlor über $H_2SO_4$ getrocknet und nach darauffolgendem Erhitzen auf 60° über 5%, das aus der Base hergestellte Golddoppelsalz schm. im krystallwasserfreien Zustande bei 214° (LADENBURG 198°) und lieferte bei der Elementaranalyse Werte, welche vorläufig mit der Formel $C_{17}H_{21}NO_4$ am besten im Einklang stehen. — Das als Hydrobromid des Hyoscins eingesandte Präparat hatte die Zus. $C_{17}H_{21}NO_4HBr + 3H_2O$ u. ist somit das Salz der im Vorstehenden beschriebenen Base, welche von SCHÜTTE außerdem in der Atropa Belladonna, Duboisia myoporides und Datura Stramonium gefunden worden ist. Das Vorkommen in der Atropa Belladonna erklärt vielleicht auch das Auftreten von Oxytropin in den Produkten, welche LADENBURG durch Einw. von $Ba(HO)_2$ auf Belladonin erhielt. (ApZ. **5**. 186. [März.] Marburg. Pharmaz. chem. Institut.) PROSKAUER.

**Ernst Schmidt**, *Über käufliches Hyoscinhydrobromid.* Ein aus einer renommierten Fabrik bezogenes Hyoscinhydrobromid erwies sich als kein einheitliches Prod., und stimmte der überwiegende Teil desselben weder in den Eigenschaften, noch in der

Zus. mit dem Hyoscin LADENBURG's überein. Es scheinen als „Hyoscinsalze" sehr verschiedenartige Präparate im Handel vorzukommen. Hierin findet vielleicht auch die auffallende Erscheinung eine Erklärung, dafs über die Wirkungsweise der Handelshyoscine sehr verschiedene Ansichten verbreitet sind. Das erwähnte Präparat erlitt über $H_2SO_4$ 12,22 u. 12,26% Gewichtsverlust und das Golddoppelsalz war weder im äufseren noch in den Löslichkeitsverhältnissen von der vorhin (s. vorst. Ref.) beschriebenen Scopoliabase unterschieden. (ApZ. **5**. 186—87. [März.] Marburg. Pharm. chem. Inst.) PROSKAUER.

**E. Schmidt**, *Über Berberisalkaloïde* (**90**. I. 484). Ebenso wie Hydrastinäthyljodid verwandelt sich auch Hydrastinmethyljodid unter der Einw. von Kalilauge in Methylhydrastin. Dasselbe addiert leicht Jodmethyl und das entstehende Methylhydrastinmethyljodid zerfällt bei Erhitzung mit konz. Kalilauge in Trimethylamin und den Körper $C_{20}H_{18}O_7$ nach der Gleichung:

$$C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6.CH_3J + KOH = KJ + N(CH_3)_3 + C_{20}H_{18}O_7.$$

Der Körper $C_{20}H_{18}O_7$, dessen Bildung analog der des Piperylens und Conylens aus Piperin u. Coniin vor sich geht, giebt bei Oxydation mit Permanganat Hemipinsäure u. eine zweite noch nicht näher bestimmte Säure. Mit A. giebt Methylhydrastin ein Alkoholat, in welchem der Alkohol ziemlich fest gebunden ist, mit Wasser ein Hydrat, $C_{21}H_{22}(CH_3)NO_7 + 2H_2O$. Das Methyl- und das Äthylhydrastinhydrat zeigen in der Zus. und in der Bildungsweise grofse Analogie mit dem von ROSER (**88**. 1272) aus Narkotinmethyl- und -äthylhydroxyd dargestellten Pseudonarceïn und Pseudohomonarceïn. (Ar. **228**. 217—21. Marburg.) BODLÄNDER.

**Léon Fredericq**, *Gerinnung von Eiweifs durch Hitze*. Vf. zieht gewisse Vorwürfe zurück, welche er gegen HAYCRAFT und DUGGAN (**90**. I. 275) früher (**90**. I. 592) erhoben hat. (CPh. 1890. 633. 1/3.) SACHSSE.

**J. B. Haycraft**, *Erwiderung an Léon Fredericq*. Vf. macht noch einige Ausstellungen an der vorstehenden, von FREDERICQ abgegebenen Erklärung. (CPh. **4**. 1—2. 12/4.) SACHSSE.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

**O. Kellner, Y. Mori** und **M. Nagaoka**, *Zur Kenntnis der invertierenden Ferments*. Bei der Bereitung des Reisweines und A., sowie mehrerer gegorener Nahrungs- u. Genufsmittel benutzt man in Japan u. China eine eigentümliche stärkeumbildende Substanz, das *Koji*, welches aus gedämpftem, von der Kleie befreitem Reis bereitet wird, auf welchem durch künstliche Aussaat von Sporen eines bisher noch nicht genügend charakterisierten Pilzes ein schneeweifses, die einzelnen Körner stark verfilzendes Mycel zur Entwickelung gebracht wird. Das Koji, dessen Darst. Vff. beschreiben, hält sich an einem kühlen, luftigen Orte aufbewahrt, einige Monate in gutem Zustande, läfst man es länger in dem warmen Keller, so tritt nach 1—2 Tagen Sporenbild. ein. Für manche Zwecke, so zur Bereitung von Alkohol, wird Gerste an Stelle des Reis verwendet. Verff. haben nun sowohl das Reis- als das Gerstenkoji einer näheren Unters. unterworfen, indem sie dessen Zus. mit der Zus. des gedämpften und eben mit Sporen besäten Reis oder Gerste verglichen. In der Trockensubstanz des Koji findet man eine relative Zunahme an allen Bestandteilen, mit Ausnahme der Kohlehydrate, die teilweise eine Zers. erlitten zu haben scheinen. Die Ggw. beträchtlicher Mengen von Maltose und Glykose im Koji deutet an, dafs das von dem Pilze erzeugte Ferment bereits auf das feuchte Korn zu wirken beginnt. Der von dem Pilze verursachte Verlust an wasserfreier Substanz beläuft sich beim Reis auf 13,3, bei der Gerste auf 19,3% der gesamten angewandten Menge. An diesem Verluste beteiligen

sich in geringem Umfange gewiſs auch die Eiweiſsstoffe, von denen etwa 12% in einfachere Verbb., worunter etwas $NH_3$, zerlegt worden sind. Die Menge des gebundenen N scheint sich nicht verändert zu haben; das Ätherextrakt weist eine beträchtliche Vermehrung auf, die zum Teil auf Rechnung neu gebildeter organischer Säuren zu setzen ist. Auch etwas Cellulose scheint neu entstanden zu sein. Die Zers. betrifft hauptsächlich die Kohlehydrate, von denen im ganzen aus dem Reis 17,66, aus der Gerste 24,06% verschwunden sind, und ein anderer, recht beträchtlicher Teil in Maltose, ein geringerer in Glykose übergeführt worden ist. Das Koji enthält nach den Unterss. des Vf's. ein kräftig invertierendes Ferment, welches Rohrzucker in Dextrose und Lävulose, Maltose in Dextrose, und Stärke in Dextrin, Maltose und Dextrose verwandelt, wogegen Milchzucker und wahrscheinlich auch Inulin von denselben nicht verändert werden. Von der Diastase des Malzes ist somit das Kojiferment gänzlich verschieden und wahrscheinlich auch von dem Invertin der Bierhefe, welches zwar Rohrzucker mit Leichtigkeit invertiert, auf Dextrin und Maltose indessen nach KJELDAHL keine Wirk. äuſsert. Vff. haben die Wirk. des Invertins im Vergleich mit denen des Koji-Fermentes genau verglichen. Beide Fermente stimmen in der That hinsichtlich ihrer Wirk. auf Rohrzucker überein. Milchzucker, Inulin, Maltose und Stärke bleiben unter dem Einflusse des Invertins unverändert, während die beiden letzten Kohlehydrate von dem Fermente des Koji hydratisiert werden. Unter den bis jetzt bekannten invertierenden Fermenten scheint also das Koji die kräftigste Wirk. zu äuſsern. Dasselbe soll einstweilen mit dem Namen *Invertase* bezeichnet werden.

Wenn das Koji in Räumen mit mangelhafter Ventilation oder in gröſseren Haufen aufbewahrt wird, so verliert die Invertase ihre Wirksamkeit, wahrscheinlich infolge von Säurebild. In schlecht gelüftetem Koji findet eine Anhäufung von Milchsäure statt, welche bereits in Mengen von 0,1% und darüber die Wirk. der Invertase allmählich abschwächt. Im Gegensatze hierzu übte die geringe Menge von 0,05% einen günstigen Einfluſs auf die Inversion aus, eine Erfahrung, die ein Seitenstück in einer Beobachtung KJELDAHL's findet, nach welcher Malzdiastase die kräftigste Wirk. in sehr schwach sauren Fll. äuſsert, in stark sauren Fll. aber wirkungslos ist.

Koji wird ferner häufig in Mischung mit beträchtlichen Mengen Kochsalz, gedämpften Sojabohnen und anderen Stoffen zur Darst. eines in Japan sehr weit verbreiteten Nahrungsmittels (Miso) und einer auch in Europa bekannten Brühe (Shoya) verwendet und scheint hierbei hauptsächlich als Träger einer sehr langsamen, oft Jahre langen Gärung zu wirken. Da nun Miso 6—12% und Shoya 150—160 g NaCl pro Liter enthalten, und dieses Salz die Wirk. l. Fermente hemmt, so haben Vff. untersucht, wie sich die Umwandlung gelöster Stärke durch Invertase in Ggw. verschiedener Mengen Kochsalz verhält. Die Invertase ist hiernach sehr empfindlich gegen Beimischungen von NaCl zu ihren Lsgg., aber die saccharifizierende Wirk. wird selbst durch die Ggw. von 15—20% Kochsalz nicht gänzlich aufgehoben. (Z. f. 297—317. 15/12. 89. Tokio 12/9.) SACHSSE.

**Emil Chr. Hansen**, *Erzeugung der Varietäten von Saccharomyces*. Vf. rekapituliert die bereits früher von ihm angestellten u. publizierten Verss. über die Reinzüchtung und das Verhalten der Hefearten in den verschiedenen Nährsubstraten und führt als Beispiel das Wachstum der Saccharomyc. Ludwigii in Bierwürze und in der Lsg. von Dextrose in Hefeauszug an. Alle Varietäten der Hefen haben das Gemeinschaftliche, daſs sie mehr oder weniger unbeständig sind. Es giebt aber auch Fälle, wo die erworbenen Eigenschaften bei der Fortpflanzung sich erhalten können. Diese Erfahrungen wurden an einer Art von Saccharomyces Pasterianus gemacht u. vor längerer Zeit (CBk. 5. 665) bereits mitgeteilt. In neuerer Zeit hat Vf. die Art u. Bedingungen der Sporenbildung auch noch bei anderen Hefearten verfolgt und ist zu genau denselben Ergebnissen, wie früher, gelangt. Hierbei spielt die chemische Zus. der Nährfl.

eine wichtige Rolle, und ist nicht immer die Temp. u. die Durchlüftung die einzige entscheidende Bedingung. Vf. bezeichnet die neuen Formen mit erblichen Charakteren vorläufig als „Varietäten" der betr. Art. Hefearten, welche unter bestimmtenBedingungen ihres Wachstums die Fähigkeit verloren hatten, Sporen zu bilden, haben bei der ein Jahr lang fortgesetzten Weiterzüchtung diese Fähigkeit nicht wieder erlangt. In Bierwürze besonders sind so unzählige Generationen mit dieser Eigenschaft fortgezüchtet worden. Die Umwandlung, welche in dem Protoplasma der Zelle vor sich gegangen war, ist eine so eingreifende gewesen, dafs sie sich von Generation zu Generation fortsetzt. Mithin kann man als Resultat anführen, dafs sich die unter bestimmten Wachstumsbedingungen herausbildenden neuen Charaktere auf die Nachkommen der Hefearten zu vererben vermögen. (Sep. Ann. de Microgr. **2**. Febr. 90. [Dez. 90.] Labor. Carlsberg.) PROSKAUER.

**E. Pfuhl**, *Ergebnisse der Prüfung einiger Desinfektionsapparate.* Die Abhandlung bringt eine Beschreibung des BUDENBERG'schen Dampfdesinfektionsapparates und beweist durch Versuche, dafs dieser Apparat, sobald die Dampfauslafsklappe heruntergelassen ist, mit gespanntem gesättigten Dampfe arbeitet. Der Desinfektionsraum wird durch den einströmenden Dampf in kurzer Zeit von sämtlicher Luft befreit. Es empfiehlt sich zu einer sicheren Desinfektion, auch wenn die Desinfektionskammer an einen grofsen Dampfkessel angeschlossen ist, mit Dampf von 0,2 Atm. Überdruck zu arbeiten u. bei lockeren, sehr viel Luft enthaltenden Sachen den Dampf vorsichtig u. langsam zuzulassen. Milzbrandsporen, welche man als Repräsentanten der widerstandsfähigsten Infektionskeime ansehen kann, werden in dem Apparate sicher vernichtet, wenn sie von dem Augenblicke an, wo Dampf von 100° bis zu ihnen gedrungen ist, noch 10 Min. lang der Einw. des Dampfes überlassen worden waren. (D. militärärztl. Z. 1890. Sep. 1—20.) PROSKAUER.

**J. Geppert**, *Über desinfizierende Mittel und Methoden. Eine Experimentaluntersuchung.* Vf. hatte in einem früheren Aufsatze (**90**. I. 537) nachgewiesen, dafs das Sublimat bei weitem nicht die desinfizierenden Eigenschaften besitzt, die ihm bisher zugeschrieben wurden. Ein mit Milzbrandsporen infiziertes Objekt, das einige Zeit in Sublimat gelegen hat, wird desto weniger infizieren können, je besser es das Sublimat zurückhält. Auch die chem. Beschaffenheit des infizierten Gegenstandes kann die $HgCl_2$-Wirkung aufheben, z. B. Eiweifslsgg. Diesen Satz auch für die anderen Infektionsträger auszudehnen, ist zunächst nicht gestattet, denn die $HgCl_2$-Wirkung besteht darin, dafs es die Milzbrandsporen unfähig macht, auf ganz schwach sublimathaltigen Nährböden auszukeimen. Vf. untersuchte daher andere Desinfektionsmittel, welche einen deletäreren Einfluſs auf Sporen hatten, als $HgCl_2$, und wandte zur Prüfung die filtrierten Suspensionen an, wie sie vom Vf. früher (l. c.) beschrieben worden waren, da auf ihnen die einzige Versuchsanordnung beruht, welche eine wirklich innige Berührung jeder einzelnen Spore mit dem Desinfektionsmittel garantiert, und welche ferner gestattet, im gegebenen Moment das Desinfektionsmittel beliebig zu verdünnen oder chemisch unschädlich zu machen. Auf eine sporenhaltige Kultur wird steriliſiertes W. gegossen u. mit der Impfnadel über dieselbe gefahren, damit sie sich im W. ablöst. Dann wird die Fl. mit den Kulturflocken in ein anderes Reagensglas gegossen, etwas geschüttelt, bis sie getrübt ist, und auf ein Glaswollefilter gebracht. Vf. führt weiter aus, wie man mit Carbolsäure und mit strömendem Wasserdampf zu arbeiten habe. Vor allen Dingen interessant ist die Wirkung des Chlorwassers; 0,2%iges Aqua Chlori vernichtete bereits nach 15 Sekunden die Infektionsfähigkeit der Milzbrandsporen für Meerschweinchen; 0,1—0,2%ige Lsg. von Chlor schwächt im Moment der Berührung die Sporen so ab, dafs sie nicht mehr Kaninchen zu töten vermögen, die nachweislich nicht immun gegen Milzbrand waren. Von einem Desinfektionsmittel haben wir zu verlangen, dafs es in kürzester Zeit derart auf Sporen einwirkt, dafs diese auch bei verschiedenster Anordnung des Ver-

suches nicht mehr auf Kulturen oder im Tierkörper sich vermehren; diese Zeit zählt beim Chlor nach Sekunden. Vf. geht schliefslich noch auf die Desinfektion der verschiedenen infizierten Gegenstände über, z. B. der Hände, und schliefst mit einer Übersicht der gewonnenen Resultate die interessante Arbeit. (Sep. Bkl. 1890. Nr. 11.) PROSKAUER.

**L. Adametz**, *Die Bakterien normaler und abnormaler Milch.* Für die abnormale Gerinnung der Milch lassen sich je nach der Ausscheidungsart des Caseïns 4 Typen unterscheiden. Auch die Bakterien lassen sich gruppieren in solche, welche in der Milch keine Veränderungen hervorrufen, welche dieselbe sauer machen und nachher zum Gerinnen bringen, ferner solche, welche Gerinnung ohne Säuerung vermöge eines von ihnen erzeugten labähnlichen Fermentes hervorrufen. Hierbei folgt der Gerinnung eine Wiederauflsg. des Caseïns. Hierzu gehören diejenigen Bakterien, deren Sporen der Siedehitze widerstehen, während die Milchsäure bildenden Bakterien hierdurch getötet werden. Zu ersteren sind der Buttersäure-, Kartoffelbacillus und die von DUCLAUX beim Reifungsprozefs des Kantalkäse gefundenen Arten zu rechnen. Zu den Erregern der abnormalen Erscheinungen gehören die Farbstoff bildenden. Als Ursache von sogenannten „falschen Gärungen" sind neben Spaltspilzen noch Hefearten beobachtet worden. Zu den in der Milch nicht normal vorkommenden Bakterien gehören noch gewisse Fäulnisbakterien, die unter gewissen Umständen giftige Stoffe erzeugen können. Aufserdem bildet die Milch einen guten Nährboden für Infektionskeime. (MZ. **19**. 255—56. 26/3. Vortrag. Wien.) PROSKAUER.

## Physiologische Chemie.

**James Blake**, *Über die Beziehungen zwischen der biologischen Wirkung anorganischer Substanzen und ihren optischen Eigenschaften.* Dieselben lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen: 1. die Elementengruppen, welche homologe Spektren besitzen, wirken auf belebte Materie in analoger Weise; 2. Stickstoff, der ein abnormes Spektrum besitzt, verhält sich auch in seiner biologischen Wirk. ganz charakteristisch. Aufserdem vermutet Vf. Beziehungen zwischen Molekularvolum und biologischer Wirk. (vgl. **88**. 1553.) (ZP. **5**. 217—20. 3/4. [15/10. 89.] San Francisco.) NERNST.

**Léon Guignard**, *Verteilung der Blausäure liefernden Substanzen im Kirschlorbeer und den Mandeln* (vergl. **90**. I. 768). Vf. weist nach, dafs Emulsin und Amygdalin in diesen Pflanzen auf verschiedene Elemente der Gefäfsbündel verteilt sind. (JPCh. [5.] **21**. 289—303. 15/3.) SACHSSE.

**J. Latschenberger**, *Wirkungsweise der Gerinnungsfermente.* In einer früheren Arbeit hat Vf. bemerkt, dafs die Fermentationsprozesse zu denjenigen Zersetzungsvorgängen gehören, bei welchen Wärme frei, Spannkraft in lebendige Kraft umgewandelt wird, und dafs diese Prozesse durch Fermente hervorgerufen werden, deren Wirkungen vollständig den Wirkungen der auslösenden Kräfte analog sind. Als Beispiel wurde das Erstarren des unterkühlten W. angeführt. Das Fibrinogen befindet sich in einem ähnlichen Zustande, wie das unter 0° abgekühlte W., nur ist das Hindernis, welches dem Übergange des flüssigen Fibrinogens in das feste Fibrin entgegensteht, nicht so leicht zu beseitigen, wie beim abgekühlten W., es ist eine besondere Leistung dazu notwendig, die des Fibrinfermentes. A. FICK hat nun (**89**. II. 456) Verss. über die Milchgerinnung veröffentlicht und als Ergebnis derselben ausgesprochen, dafs bei der Labgerinnung nicht jedes Caseïnmolekül mit einem Fermentmoleküle in Berührung kommen mufs, sondern dafs der Prozefs, von Fermentmolekülen angeregt, sich von Caseïnmolekül zu Caseïnmolekül fortpflanzt, ohne dafs von neuem Fermentmoleküle mitzuwirken brauchen. Diese von FICK aufgestellte u. auch auf die Blutgerinnung übertragene Theorie hat etwas sehr Verlockendes, da sie

die zwischen der Umwandlung des unter 0° abgekühlten W. in festes Eis und des flüssigen Fibrinogens in festes Fibrin vom Vf. aufgestellte Analogie zu einer viel vollkommeneren macht. Vf. hat daher untersucht, ob die von Fick auch auf die Blutgerinnung als wahrscheinlich übertragene Theorie für dieselbe Geltung hat oder nicht. Die Verss., in etwas anderer Weise, als dies von Fick geschehen, angestellt, ergaben zunächst, daſs für die Blutgerinnung die Fick'sche Theorie keine Geltung haben kann. Man muſs vielmehr wie bei den fermentativen Verdauungsvorgängen annehmen, daſs bei der Blutgerinnung jedes Fibrinogenmolekül mindestens einmal mit einem Fibrinfermentmolekül in Berührung kommmen muſs. Weitere Verss. über die Milchgerinnung durch Lab lehrten aber, daſs auch hier, im Widerspruche mit den Anschauungen Fick's, eine Berührung zwischen Caseïn- und Labfermentmolekül zur Gerinnung notwendig sein muſs. (CPh. **4**. 3—10. 12/4. Wien. K. K. Militär-Tierarznei-Inst.) Sachsse.

**W. Beckmann**, *Einfluſs des kohlensauren und zitronensauren Natrons auf die Ausscheidung der Alkalien.* Beide Salze wirken leicht diuretisch, die Zunahme der Harnmenge betrug im Mittel 21, bez. 14%. Nur groſse Dosen Natr. citr. (15 g Natr. carb. mit Zitronensäure neutralisiert) sind im stande, den 24 stünd. Harn alkalisch zu machen. Zufuhr von Natr. citr. steigert die Natronausscheidung, von 3,2 g erschienen 53%, von 9 g 69%, von 18 g 84%, von 19 g 100%, bei noch höheren Gaben 100—150% im Harn wieder; mit steigender Salzzufuhr steigt auch die Salzausscheidung. Groſse Dosen der Natronsalze lassen auch mehr K und Cl in den Harn übertreten, so daſs auf diesem Wege der Körper zugleich NaCl und KCl verliert. Bei 9 g Natr. citr. stieg die Kaliausfuhr auf 4,8, bei einer von 9 g allmählich bis auf 30 g steigenden Zufuhr von Natr. citr. büſste der Körper innerhalb 14 Tagen 21,6 g Kali ein. Ein Einfluſs auf die CaO- und MgO-Ausscheidung war nicht zu beobachten. Die $NH_3$-Ausscheidung sank proportional der zugeführten Salzmenge von 0,9 g bis 0,23 g, entsprechend der Beobachtung von Salkowski und Munk, daſs in dem Maſse, als die Acidität des Harns abnimmt, auch die $NH_3$-Ausfuhr bis auf $^1/_3$ der Norm und darunter sinkt. Übrigens haben Natr. carb. u. citr. nicht die gleiche Wirk., trotz der Mehrzufuhr von 5 g Natr. carb. trat keine Steigerung der Natron- und Chlorausscheidung ein, wie regelmäſsig bei Natr. citr. (Cm. 1890. 266. 15/4.) Sachsse.

**M. Löwit**, *Blutgerinnung und Thrombose.* Vf. hat durch Beobachtung des nur weiſse Blutzellen führenden Krebsblutes den Nachweis erbracht, daſs sich bei der Gerinnung Teile des Zellleibes der Leukocyten abtrennen und in das umgebende Plasma gelangen, er bezeichnet demnach den Vorgang als *Plasmoschise.* Es werden Protoplasmabestandteile in Form von Körnern und Körnchen abgetrennt, dabei bleibt aber die Zelle als solche, wenn auch das körnige Protoplasma zum groſsen Teile oder selbst ganz schwindet und dafür eine den Kern einschlieſsende homogene Substanz sich zeigt. Solche in Plasmoschise begriffene Leukocyten zeigen noch lebhafte amöboide Bewegungen. Physiologische NaCl-Lsg. beschleunigt, in noch höherem Grade W., die Plasmoschise, Strychnin und Chinin verzögern sie. Das durch den Übertritt der Körner erzeugte Gerinnungsprod. zeigt alle Eigenschaften des Fibrins. Bei der Unters. auf Eis tritt zuerst die Fibrinbild., zunächst in Form einer nahezu homogenen Membran auf, weiterhin erscheinen Fibrinfasern mit oder ohne eingelagerte Körnchen zwischen den Zellen. Die übertretenden Körnchen enthalten zwar phosphorsauren Kalk, bestehen aber nicht ausschlieſslich daraus. (Cm. 1890. 265. 15/4.) Sa.

**Catherine Schipiloff**, *Digestionsfermente.* Vf. hat in einer früheren Arbeit (**90**. I. 46) gezeigt, daſs Galle die Wirk. von Pepsin vernichtet. Hiermit stehen in Widerspruch Verss. von Otti, welcher durch einen operativen Eingriff die Galle in den Magen von Hunden leitete. Die Tiere ertrugen die Operation gut und erlangten dadurch einen wahrhaft furchtbaren Appetit. Selbst solche, welche vor der Operation wenig und widerwillig fraſsen, waren nach derselben nicht zu sättigen. Otti

hat aus diesen Erscheinungen geschlossen, dafs die Wirk. des Pepsins durch die Galle erhöht wird. Vf. schliefst umgekehrt und im Sinne ihrer früheren Verss., dafs die Ernährung unvollständig und ein grofser Überschufs von Nahrung notwendig war, um die Tiere bei guter Gesundheit zu erhalten, und dadurch die unvollständige Digestion zu ersetzen. (AGen. [3.] **23**. 256—64. Genf. [Februar.].) SACHSSE.

**R. Lépine**, *Zuckerzersetzendes Ferment im Chylus.* Dasselbe stammt aus dem Pankreas, und die der Entfernung desselben folgende Diabetes rührt von der Unterdrückung dieser bis jetzt unbekannten Funktion des Pankreas her. Bei einer Hündin, bei welcher nach Entfernung des Pankreas starke Diabetes eingetreten war, konnte diese durch Einführung von Chylus von einem anderen normalen Tiere in die Jugularis vermindert werden. Der sichere Beweis, dafs das zuckerzerstörende Ferment aus dem Pankreas stammt, wird erbracht sein, wenn bei einem diabetischen Hunde die Einführung von Chylus von einem des Pankreas beraubten Tiere eine Verminderung des Zuckers nicht hervorbringt. (Cr. **110**. 742—45. [8/4.*].) SACHSSE.

**Ken Taniguti**, *Einfluſs einiger Narkotika auf den Eiweifszerfall.* Die Wirkung des Chlf's. auf den Eiweifszerfall im Körper hat nichts mit der Narkose an sich zu thun, sondern ist eine spezifische Wirkung des Chlf's. (vgl. **89**. I. 613). Es war nun von Interesse, zu sehen, wie sich andere Narkotika in dieser Beziehung verhalten. Von SALKOWSKI aufgefordert, hat daher Vf. einige Verss. hierüber an Hunden im Stickstoffgleichgewichte angestellt. Aus der Beobachtungsreihe geht hervor, dafs, wenn auch die Wirkung des Chlf's. eine spezifische ist, doch auch andere schlaferzeugende Mittel (Paraldehyd, Chloralhydrat) steigernd auf den Eiweifszerfall einwirken, zum mindesten, wenn sie mehrere Tage hinter einander gegeben werden. Sehr bemerkenswert ist, wie spät die Wirkung eintritt, und wie lange sie die Anwendung des Medikaments überdauert. (VAr. **120**. 121—31.) SACHSSE.

**Bruno Raue**, *Untersuchungen über ein aus Afrika stammendes Fischgift.* Die Arbeit erweitert die von THOMSON ausgeführten Unterss. eines aus Westafrika stammenden Fischgiftes (Dorpat 1882). Dieser auf Fische stark giftig wirkende Pflanzenstoff stammt von einer Papilionacee (wahrscheinlich von einer Thephrosia). Während 0,00125 g des als Fischgift bekannten Pikrotoxins in 1 l Flufswasser keine Wirkung ausübt, vermochten 0,5 mg Extrakt aus dem giftigen Holze in 1 l W. gelöst, die darin befindlichen Fische zu betäuben. Das Gift wirkt auf das Zentralnervensystem. Vögel sind gegen das Fischgift immun, Säugetiere aber nicht; gröfsere Dosen des Giftes können letztere töten. Seiner chem. Natur nach ist der giftige Körper ein Harz, der sich dem Holze am besten durch A. entziehen läfst, sehr leicht sich zers. Bei Pikrotoxin tritt der Lähmungszustand später ein, wie beim obigen Fischgifte, geht aber früher in den Tod über. (Diss. Dorpat 1889; ApZ. **5**. 87. 2/4.) PROSK.

**Ugolino Mosso**, *Quantitative Untersuchungen über die Ausscheidung der Salicylsäure und der Umwandlungsprodukte des Benzylamins in dem tierischen Organismus.* Aus dem Rückstande vom Alkoholextrakt des eingedampften Harns werden die aromatischen Säuren mit Essigäther ausgeschüttelt und darin durch Fällen mit Bleiessig und Ammoniak die Trennung von der Hippursäure, welche dadurch nicht niedergeschlagen wird, bewirkt. In drei Verss. nahm Vf. selbst 1,9—3 g Salicylsäure als Natronsalz im Tage auf und konnte aus dem Harne des Vers.- und des darauffolgenden Tages 97—107 % des Eingeführten wieder gewinnen, in einem Vers. am Hunde nach 4 g Salicylsäure ebenfalls 102 % der Einfuhr. Die Salicylsäure wird also nicht zerstört. Benzylamin wird im Organismus zunächst in Ammoniak und Benzylalkohol gespalten, letzterer zu Benzoësäure oxydiert und als Hippursäure durch den Harn ausgeschieden. Während ein Hund von 16 kg 53 mg Hippursäure normal entleerte, schied er nach subkutaner Einverleibung von 3,02 g des salzsauren Salzes an den beiden Vers. u. den beiden folgenden Tagen insgesamt 3,45 g Hippursäure

mehr aus, entsprechend 91% der aus dem Benzylamin theoretisch möglichen Hippursäuremenge. Wahrscheinlich hat sich ein Bruchteil der Zers. entzogen und ist unverändert in den Harn übergetreten. Demnach scheint der Benzolkern im Organismus durch die rein vitale Oxydation nicht zerstört zu werden. (Arch. f. exp. Pathol. **26**. 267; Cm. 1890. 292. 19/4.) SACHSSE.

## Medizinische Chemie.

**Stevenson**, *Vergiftung durch Wassergas.* Bei zwei in Leeds sich zugetragenen Vergiftungen durch Wassergas blieben das Blut und die Eingeweide der Leichen noch einen Monat lang rosenrot gefärbt und vor Fäulnis geschützt. Die im Blute vorhandene Menge Wassergas betrug 0,03%. Eine der charakteristischsten Eigenschaften des Wassergases ist die, bewegungsunfähig zu machen, so daſs eine Anstrengung zur Rettung in dem Opfer nicht aufkommt. Das Verbringen des Vergifteten in die frische Luft und die üblichen Maſsregeln gegen Erstickung durch Gase sind hier nutzlos. Schon $^1/_{10}$% der Atmosphäre an Wassergas wirkt schädlich. (Brm. 1890. Nr. 1518. 253; ApZ. **5**. 88. 2/4.) PROSKAUER.

**Beyerlein**, *Vergiftung durch Salzsäure.* Ein $2^1/_2$jähr. Mädchen trank in einem unbewachten Augenblick einen Theelöffel voll roher Salzsäure und starb 18 Stunden darauf. Der Fall wurde nur anatomisch untersucht, nicht chemisch. Den wichtigsten Leichenbefund bot die stellenweise fettige Degeneration der Leber, wie solche auch schon bei Schwefelsäurevergiftung beobachtet worden ist. (FRIEDREICH's Bl. f. ger. Med. u. San. Poliz. **41**. 31; ApZ. **5**. 88. 2/4.) PROSKAUER.

**R. v. Limbeck**, *Art der Giftwirkung der chlorsauren Salze.* Vf. hat eine Reihe vergleichender Verss. über die Einw. der Chlorate und anderer Salze auf das Blut von Kaninchen, Hund und Mensch angestellt, und zwar wurde sowohl die Widerstandsfähigkeit der Blutkörperchen wie des Blutfarbstoffes bestimmt. In bezug auf ersteren Punkt bestimmte Vf. die isotonische Konzentration, d. h. die untere Grenze der Konzentration, bei welcher die Blutkörperchen den Farbstoff nicht abgeben. Ferner wurde für hypertonische Salzlösungen, d. h. solche, deren Konzentration über der oberen isotonischen Grenze liegt, die Zeit bestimmt, nach welcher die Blutkörperchen Hämoglobin abgeben. Zur Prüfung der Resistenz des Blutfarbstoffes wurden kolorimetrisch gleich verd. Blutlösungen mit Natronlauge und Essigsäure versetzt und spektroskopisch der Zeitraum bis zum Verschwinden der Oxyhämoglobinstreifen bestimmt. Im ganzen hält Vf. bei der akuten Vergiftung von Hund und Mensch die Veränderung des Hämoglobins in eine zum Gasaustausch untaugliche Verb. für die hauptsächlichste Todesursache und daneben in zweiter Linie die Salzwirkung u. vielleicht die Schädigung der roten Blutkörperchen. (Arch. f. exper. Path. u. Pharm. **26**. 39; CPh. 1889. 634—35. 1/3.) SACHSSE.

**Moritz Röhl**, *Über akute und chronische Intoxikationen durch Nitrokörper der Benzolreihe. (Ein Beitrag zur Kenntnis der Gewerbekrankheiten.)* Das Roburit ist ein Gemenge von 4 Tln. Ammoniumnitrat und 1 Tl. rohem m-Dinitrobenzol. Die von NIEDEN berichtete Vergiftung damit ist wohl auf letzteren Bestandteil zurückzuführen und auf das darin enthaltene Mononitrobenzol. Vf. hat die Giftigkeit des Roburits, sowie des Nitrobenzols, des reinen m-Dinitrobenzols, ferner des Azobenzols und des o-Dinitrophenols durch direkte Verss. an Tieren ermittelt. Roburit und in zweiter Linie Dinitrobenzol verwandeln das Hämoglobin mehr oder minder vollständig in Methämoglobin; bei einzelnen Blutarten, z. B. Hammelblut, kommt auch dem Nitrotoluol, Dinitrotoluol, p-Nitrotoluol und Nitronaphtalin diese Fähigkeit zu. Niemals dagegen hat das Nitrobenzol diese Umwandlung vollzogen. Von den geprüften Körpern wirkt das m-Dinitrobenzol am energischsten. (Diss. Rostock 1890.) PROSK.

**W. Dunnett Spanton**, *Über Calciumjodat als Antisepticum.* Vf. wendet Calciumjodat schon seit 1872 in seiner ärztlichen Praxis an u. findet, daſs seine geringe Löslichkeit und schwache Wirkung Hauptindernisse für die allgemeine Verwendung als Antisepticum sind. Vorteilhaft ist, daſs es unschädlich ist, nicht reizt, auch geruch- und fast geschmacklos ist. In manchen Fällen von Cystitis, Nierenabscessen und für Nierenoperationen kann die Wirkung, daſs es die Urinfäulnis verhindert, mit Vorteil benutzt werden. (Prov. Med. Journ.; ChN. **61**. 166—67.) BODLÄNDER.

**Rosenstein**, *Über das Verhalten des Magensaftes u. des Magens beim Diabetes mellitus.* In einer Reihe von Fällen der Zuckerharnruhr fehlt die freie HCl im Magensafte während längerer oder kürzerer Zeit, und ist dieses Fehlen als Ausdruck einer Neurose des Magens zu betrachten. (Bkl. **27**. 290—92. 31/3. Leiden.) PROSK.

**Bircher**, *Aseptik, Antiseptik und die salicylsauren Kresole.* Verf. schildert die in der Krankenanstalt in Aarau geübte Aseptik und Antiseptik; die Umgebung der Wunde und alles, was mit ihr in Berührung kommt, wird desinfiziert, die frischen Wundflächen jedoch werden mit Tampons aus Watte, welche mit 1‰ Sublimat desinfiziert und ausgepreſst sind, abgetupft. Bei bereits infizierten Wunden ist die Antiseptik am Platze. Sehr bewährt hat sich das salicylsaure Kresol (ZNOKELL, **89**. II. 1030) als desinfizierendes Pulver. Dasselbe hemmt vor allen Dingen die Bakterien in ihrer Entwicklungsfähigkeit, desodorisiert die Wunden und wirkt, sobald es in seine Komponenten, Salicylsäure und Kresol, zerfällt. (SchwW. **28**. 113—17. 1/4. Aarau. Kantonale Krankenanstalt.) PROSKAUER.

**H. Buchner** und **G. Sittmann**, *Untersuchungen über die bakterienfeindlichen Wirkungen des Blutes. Schluſs* (**90**. I. 690). III. *Welchen Bestandteilen des Blutes ist die bakterientötende Wirkung zuzuschreiben?* Das reine, aus Vollblut durch freiwillige Ausscheidung gewonnene Serum von Hunden und Kaninchen äuſserte bei 37° C. in allen Fällen starke tötende Wirk. auf Typhusbacillen. Tötende Wirkung wurde ferner konstatiert auf Milzbrandbacillen, Bac. coli communis u. einen typhusähnlichen Wasserbacillus, geringe tötende Wirk. auf Schweinerotlauf- u. Dejektionsbac. Zur Vernichtung der Wirksamkeit des kräftigen Serums genügt eine 6stünd. Erwärmung auf 52° C.; schon die Temperatur von 45,6° C. bedingt bei 20stündiger Dauer eine bedeutende Herabminderung der Wirksamkeit. Durch Gefrieren und Wiederauftauen bleibt die Wirksamkeit des Serums auf Bakterien vollständig ungeändert. Zusatz von Nahrungsstoffen vermag durch die Förderung, welche dem Bakterienwachstum hierdurch zu Teil wird, die vernichtende Wirksamkeit des Serums auf Bakterien aufzuheben, ebenso vermag die tötende Wirk. einer Lag. von Natriumsalicylat auf Bakterien durch Zusatz von Nahrungsstoffen aufgehoben zu werden. In einer mit Bakterien besäten Blutprobe findet unter dem Einfluſs der Lebensthätigkeit der Bakterien ein allmählich steigender Zerfall von Blutzellen oder eine Ausscheidung von gut nährenden Stoffen aus denselben statt, wodurch der tötende Einfluſs, den das Blut an sich übt, mit der Zeit paralysiert wird. Aussaat von gröſseren Bakterienmengen führt rascher die erwähnten Wirkk. herbei, weshalb in diesem Falle die bakterienvernichtende Wirksamkeit des Blutes schneller aufgehoben erscheint. Durch den nährenden Einfluſs der gel. Bestandteile der Blutzellen erklärt sich die Aufhebung der bakterientötenden Wirksamkeit beim gefrorenen und wiederaufgetauten Blute. Der Einfluſs der von den Körperzellen infolge krankhafter Einflüsse ausgeschiedenen nährenden Substanzen muſs als ein wichtiger Faktor auch für die Pathogenese von Infektionskrankheiten betrachtet werden. (AH. **10**. 121—49. München. Hyg. Stat. am Operat.-Kurs. f. Militärärzte.) PROSKAUER.

**H. Buchner** und **M. Orthenberger**, *Untersuchungen über die bakterienfeindlichen Wirkungen des Blutes.* IV. *Versuche über die Natur der bakterientötenden Substanz im Blute.* Die Beteiligung von Phagocyten bei der tötenden Wirksamkeit

des Serums ist auszuschliefsen, namentlich wegen der fortdauernden Wirk. beim Gefrieren und Wiederauftauen, wodurch die Leukocyten des Kaninchens abgetötet werden. Somit mufs die bakterientötende Wirk. dem zellenfreien Serum zugeschrieben werden; dieselbe wird von irgend einem gel. Bestandteil des Serums ausgeübt. Weder Neutralisieren des Serums, noch Zusatz von Pepsin, weder Entfernung der $CO_2$, noch Behandlung mit O äufsert einen Einflufs auf die bakterientötende Wirk. Dialyse des Serums gegen W. vernichtet die Wirksamkeit desselben, während bei Dialyse gegen 0,75%ige NaCl-Lsg. dieselbe erhalten bleibt. Im Diffusat ist kein bakterientötender Stoff nachzuweisen. Es kann somit die Aufhebung der Wirksamkeit bei der Dialyse gegen W. nur durch den Verlust der Salze des Serums bedingt sein. Das nämliche beweist die ganz verschiedene Wirk. einer Verd. des Serums mit W. und andererseits mit 0,75%iger NaCl-Lsg. Während im ersteren Falle die Wirksamkeit auf Bakterien erlischt, bleibt sie im letzteren fast ungeändert. Die Salze haben an und für sich zur Bakterienvernichtung keine direkte Beziehung; dieselben wirken nur insofern, als ihr Vorhandensein eine unerläfsliche Bedingung für die normale Beschaffenheit der Albuminate des wirksamen Serums darstellt. Die Eiweifskörper sind daher selbst als die Träger der bakterientötenden Wirksamkeit zu betrachten. Der Unterschied zwischen dem wirksamen und dem auf 55° erwärmten, unwirksam gewordenen Serum beruht auf einem verschiedenen Zustand der Albuminate. Derselbe kann möglicherweise ein chemisch verschiedener, d. h. auf einer Veränderung innerhalb des chem. Moleküls beruhender, oder durch den veränderten micellaren Bau verschieden sein. Nicht die Eiweifskörper an sich wirken also auf Bakterien, sondern nur sofern sie sich „in wirksamem Zustand" befinden. (AH. **10**. 150—73. München. Hyg. Stat. am Operat.-Kurs. f. Militärärzte.) PROSKAUER.

**Bardet** und **Bonnet**, *Über das Hypnal, ein neues Schlafmittel.* Das Hypnal (**90**. I. 649) ist geschmack- und geruchlos, löst sich in 5—6 Teilen Wasser, F. 58 bis 60°. Wird es mit schwachen Basen behandelt, so wird Chloral und Antipyrin wieder abgeschieden. Beim Erhitzen mit Basen ist ein Geruch nach Chlf. wahrzunehmen. Als Schlafmittel eignet es sich vorzüglich; 1,0 g Hypnal genügt. (NRm. 1890. 135; PCH. **31**. 223. 10/4.) PROSKAUER.

**Th. Langhans**, *Glykogen in pathologischen Neubildungen und den menschlichen Eihäuten.* Vf. teilt eine grofse Anzahl von Beobachtungen mit über das Vorkommen des Glykogens in den genannten Neubildungen u. Organen. (VAr. **120**. 28—67.) SACHSSE.

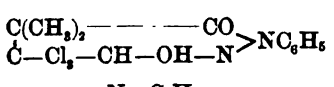
**A. Brétillon**, *Über die Absorption und Elimination von Salol in Verbänden.* Vf. beobachtete, dafs Salol aus Verbänden durch den Organismus aufgenommen und resorbiert werden könne. Im Urin kann man die Zersetzungsprodd. des Salols, Salicylsäure u. Phenol, nachweisen. Dieselbe Zerlegung erfährt das Salol bei stomachaler Darreichung. (JPCh. [3.] **21**. 415—16. 15/4.) PROSKAUER.

## Pharmazeutische Chemie.

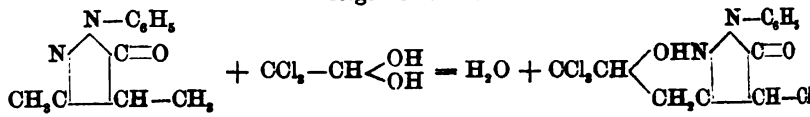
**M. Berninger**, *Reinigung von Benzin für chemische und pharmazeutische Zwecke.* Eine Mischung aus $^1/_4$ l $H_2SO_4$ und $1^3/_4$ l W. wird nach dem Erkalten mit 30 g $KMnO_4$ versetzt und dann mit $4^1/_2$ l Benzin gemischt, 24 Stunden lang stehen gelassen unter zeitweiligem tüchtigen Umschütteln. Nach dieser Zeit wird das Benzin abgehoben und mit einer Lsg. von 7,5 g $KMnO_4$ u. 15 g $Na_2CO_3$ in 1 l W. mehrere Stunden lang durchgeschüttelt. Das sich dann abscheidende Benzin sei geruch- und farblos ohne nochmalige Destillation. (AmPh. 1890. 7; PZtg. **35**. 129.) HEFELMANN.

**Ludwig Reuter**, *Trichloraldehydphenyldimethylpyrazolon.* Vf. hatte schon früher über dieses Kondensationsprod. aus Chloral und Antipyrin berichtet. In das

Referat (**90**. I. 649) war unter ausdrücklichem Hinweis auf die Wahrscheinlichkeit eines Druckfehlers, die falsche Formel:

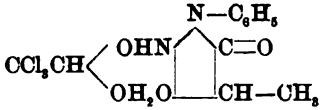


übergegangen. Vf. teilt mit, daſs sich Trichlorhydrat und Phenyldimethylpyrazolon bei 110° wie folgt kondensieren:



Phenyldimethylpyrazolon. Trichloraldehydhydrat.

(Im Original hat sich wieder ein Druckfehler eingeschlichen, indem fälschlich die Formel:



angegeben ist. Der Ref.) Der fünfgliedrige Pyrazolring bleibt intakt mit Ausnahme eines H-Atoms der Methylgruppe, das durch das Radikal des Chlorals ersetzt wird (?). (PZtg. **35**. 174.) HEFELMANN.

**A. Schneegans**, *Hydracetin*. Hydracetin hat FISCHER 1876 durch Erhitzen eines Gemisches von Phenylhydrazin und Eisessig auf 150° dargestellt. DRESCHFELD studierte dessen physiologische Eigenschaften und nannte es wegen seiner starken antipyretischen Wirkungen *Pyrodin*. Vf. hält letzteren Namen für überflüssig. Hydracetin kommt in Form fast geruchloser Krystalle in den Handel, l. in 50 Tln. kalten und in 10 Tln. sd. W. Es reduziert FEHLING'sche Lsg., sowie Ag-, Au- und Hg-Lösungen. Mit Ag-Salzen giebt es einen Ag-Spiegel. Eine Lsg. von 0,1 g in 5 ccm $H_2SO_4$ wird auf Zusatz eines Tropfens konz. $HNO_3$ lebhaft rot gefärbt. 0,1 g liefern, mit 3 ccm konz. HCl 2—3 Minuten gekocht, auf Zusatz von Chlorkalk Gelbfärbung. F. des reinen Präparates ist 128,4°. Das Hydracetin ist nur mit groſser Vorsicht anzuwenden; Maximaldosis pro die nach GUTTMANN 0,2 g; man darf jedoch 0,1 g niemals länger als 3 Tage hintereinander geben. ÖSTREICHER, welcher es äuſserlich gegen Hautaffektionen anwandte, hat in den meisten Fällen allgemeine Intoxikation beobachtet. Das Hydracetin entspricht in seiner Zus. dem DUJARDIN-BEAUMETZ'schen Gesetz, zufolge dessen die antipyretischen Eigenschaften gewisser aromatischer Verbb. in der $NH_2$-Gruppe ruhen, in welcher 1 Atom H durch ein Radikal der Fettreihe substituiert ist. (Als.; SchwW. **28**. 36.) HEFELMANN.

**Hans Mühe**, *Über Anthrarobin*. Ein als Anthrarobin bezeichnetes Präparat stellte sich bei der Unters. als Goapulver heraus. Beide Körper unterscheiden sich durch die Farbe, durch ihr Aussehen unterm Mikroskop und durch ihr Verhalten zu Boraxlsg., Natronlauge, Salmiakgeist u. konz. $H_2SO_4$. Ein Anthrarobin, welches mit Boraxlsg. eine undurchsichtige Fl. giebt die nach starkem Verdünnen mit W. braunrot erscheint, ist zu beanstanden. Anthrarobin l. sich in verd. Natronlauge und $NH_3$-Lsg. mit gelbbrauner Farbe, die beim Schütteln mit Luft bald in grün, dann in blau und schlieſslich in violett übergeht, in konz. $H_2SO_4$ mit tief braungelber Farbe (Rückbildung von Alizarin); dagegen l. Natronlauge und Ammoniak das Goapulver mit schön violettroter Farbe, die beständig ist, konz. $H_2SO_4$ aber unter Schäumen mit rotgelber Farbe. (ApZ. **5**. 105. 1/3. [Febr.] Hildesheim.) PROSKAUER.

**E. Lenoble**, *Reduktion von Silbernitrat durch Bittermandelöl*. Um die Reduktion von Höllensteinlsg. sofort hervorzurufen und einen Silberspiegel zu erhalten, stellt man das Bittermandelwasser so dar, daſs man einige Tropfen Bittermandelöl mit 10—15 ccm W. und einer Spur $NH_3$ einige Sekunden erhitzt. Man fügt dann die Silberlsg. zu dem wss. Auszuge zu und erhitzt zum Kochen. Bei einigen Vers. mit reinem Benzaldehyd beobachtete Vf. schöne weiſse Nadeln, deren Natur er wegen

ihrer geringen Mengen nicht festzustellen vermochte. Die Einw. von Bittermandelöl auf Silbernitrat ist gleichbedeutend mit der Aldehydreaktion. (JPCh. [5.] **21**. 343 bis 344. 1/4. Lille.) PROSKAUER.

**E. Geifsler**, *Sublimat in Verbandstoffen und Seife.* LÜBBERT und SCHNEIDER (**88**. 610) und GANSWINDT (**89**. II. 770) haben darauf hingewiesen, dafs Metallsalze von der Baumwollfaser fixiert werden, und dafs infolge dessen Sublimatbaumwollenverbandstoffe durch Fixation von $HgCl_2$ an Wirksamkeit verlieren. Dem Verlust an $HgCl_2$ begegnet man nach dem Vf. am besten durch Zusatz von Borsäure, welche die Verbandstoffe nicht angreift, bei gewöhnlicher Temperatur fest und nicht hygroskopisch ist und sich nicht zers., auch selbst antiseptisch wirkt; wahrscheinlich wird auch auf derartigen sauren Verbandstoffen Sublimat nicht so leicht reduziert wie in neutralen.

Vf. hat eine Anzahl älterer Muster der von ihm dargestellten *Sublimatseifen* (**86**. 287) auf noch vorhandenes $HgCl_2$, bezw. auf Quecksilberoxydsalz, hin geprüft wie folgt: Aufweichen der Seife in der 10fachen Menge W., Zugabe von HCl und Erwärmen, bis die Fl. unter den abgeschiedenen Fettsäuren klar geworden, Abfiltrieren, Einleiten von $H_2S$ in das ganz klare Filtrat, Sammeln und Trocknen des HgS. 3 Jahre alte saure feste (Natron-)Sublimatseife enthielt statt 1% noch 0,9% $HgCl_2$. Eine 2. Probe, mindestens 3 Jahre alt, enthielt nur noch 0,33% $HgCl_2$. Saure, weiche (Kali-)Sublimatseife, 3 Wochen alt, enthielt noch sämtliches, 2%, $HgCl_2$. Alkalische, feste (Natron-)Sublimatseife (100 g = 0,2 ccm n.-NaOH), 4 Monate alt, enthielt statt 2% nur noch 0,45% $HgCl_2$. Die Sublimatseifen sind nach dem Vf. noch nicht genügend gewürdigt worden; $HgCl_2$ kann in solcher Seife nie toxisch wirken. (PCH. **31**. 179.) HEFELMANN.

**H. Salzmann**, *Sublimat in Verbandstoffen bei Gegenwart von Borsäure.* Über die Wirk. der Borsäure auf die Haltbarkeit der Verbandstoffe, welche GEISSLER in Anregung gebracht hat, sind vom Vf. in Gemeinschaft mit WERNICKE (**90**. I. 436) Verss. angestellt worden. Dieselben haben ergeben, dafs die Borsäure die Haltbarkeit nicht nur nicht befördert, sondern sogar beeinträchtigt. Neue Verss. haben die früheren Schlufsfolgerungen vollauf bestätigt, dafs nämlich die Abnahme des $HgCl_2$-Gehaltes in den aus reinem Rohmateriale hergestellten Sublimatverbandstoffen zwar eine stetige, aber nicht so bedeutende ist, als vielfach angenommen wird, dafs ein Borsäurezusatz für die Erhaltung des $HgCl_2$ gleichgültig ist, und dafs KCl- u. NaCl-Zusatz schon in kleinen Mengen den Rückgang des Sublimatgehaltes erheblich zu hindern geeignet sind. Bedeutend niedrigeren $HgCl_2$-Gehalt beim Aufbewahren zeigten die Verbandstoffe, bei deren Herstellung kein reines Rohmaterial verwandt wurde, so dafs sich also daraus ergiebt, dafs man bei Herstellung der Verbandpäckchen reine Verbandgaze unter Zusatz von Kochsalz oder Chlorkalium verwenden soll. (PCH. **31**. 231—33.) PROSKAUER.

**F. A. Flückiger**, *Zur Kenntnis der weifsen Seifenwurzel.* Die grofse, weifse Seifenwurzel, die in den zwanziger Jahren viel nach Deutschland und Frankreich eingeführt wurde, stammt nicht von Gypsophila Struthium, sondern von G. Arrostii, einer italienischen, und von G. paniculata, einer kleinasiatischen Caryophyllacee. G. Arrostii, die vielleicht mit dem Struthion der Alten identisch ist, wird beschrieben und abgebildet. (Ar. **228**. 192—203.) BODLÄNDER.

**A. Tschirch**, *Indische Fragmente I Strychnos nux vomica.* Vf. will über eine Reihe pharmakognostische Studien berichten, die er auf einer indischen Forschungsreise betrieben hat, und giebt zunächst eine mit mehreren Abbildungen versehene Beschreibung des Brechnufsbaumes von lediglich botanischem Interesse. (Ar. **228**. 203—17.) BODLÄNDER.

**A. v. d. Bonenkamp u. W. v. Elk**, *Über die Ausbeute an Blausäure bei der*

*Destillation geschnittener und ungeschnittener Blätter von Fol. laurocerasi.* Die Vff. stellten Destillationen mit je 1 kg ungeschnittenen und geschnittenen Blättern, ein zweites Mal mit je 500 g so an, daſs die Blätter im geschlossenen Destillierkessel bei 40° mit 5 l W. mehrere Stunden digeriert, dann destilliert, und die Destillate, in Portionen geteilt, aufgefangen u. der Gehalt an HCN bestimmt wurde. Je 1200 ccm Destillat von je 1 kg hatten bei ungeschnittenen Blättern einen Gehalt von 0,106% HCN, bei geschnittenen Blättern 0,078% HCN. Je 500 ccm Destillat von je 500 g enthielten bei ungeschnittenen Blättern 0,090% HCN, bei geschnittenen Blättern 0,057% HCN. Ungeschnittene Blätter liefern daher, der bisherigen Annahme gemäſs, eine bessere Ausbeute an HCN als geschnittene. (NedPh. 1890. 57; PP. **23**. 259.)

HEFELMANN.

**A. Partheil,** *Notiz über Blatta orientalis.* Nach L. REUTER (**89**. II. 582) sollte der (nach Extraktion mit PAe. und Ä. erhaltene) in absolutem A. lösliche Anteil der Blatta orientalis mit alkoh. KOH und Chlf. die Carbylaminreaktion liefern, und demgemäſs ein Monamin enthalten, das REUTER unter Zugrundelegung der falschen Formel $[N(CH_3)_3]_2.PtCl_4$ für das $PtCl_4$-Doppelsalz als Trimethylamin ansprach. Vf. hat durch seine Revisionsversuche festgestellt, daſs die Blatta bei der Destillation mit Basen nur $NH_3$ u. kein $(CH_3)_3N$ liefern. Lecithine können nur in sehr kleinen Mengen in denselben enthalten sein. Bei der Destillation mit verd. $H_2SO_4$ im Wasserdampfstrome geht ein in farblosen Krystallschuppen sich im Kühler ansetzender Körper über, der die Cholesterinreaktion nicht giebt u. wahrscheinlich den kohlenstoffreicheren Fettsäuren zuzurechnen ist. (Ap. **5**. 119.)

HEFELMANN.

**Dmitri Davydow,** *Pharmakognostische und chemische Untersuchung der Schin-Seng-Wurzel.* S. GARRIGNES (A. 1884. 90. 231) fand in der Schin-Seng-Wurzel einen noch nicht näher untersuchten Körper, welchen er Panakilon nannte; die Zus. wurde zu $C_{24}H_{25}O_8$ gefunden. Konz. $H_4SO_4$ löst das Panakilon mit schön purpurroter Farbe auf, mit W. fällt aus dieser Lsg. das Panakon heraus. Letzteres besitzt die Zus. $C_{22}H_{10}O_8$. Vf. konnte ebenfalls das Panakilon isolieren, dasselbe aber nicht krystall. erhalten. Ebensowenig bildet es kryst. Salze. FRÖHDE's Reagens erzeugt damit eine blutrote Färbung, sonst zeigen die Rkk., daſs das Panakilon nicht den Charakter eines Alkaloides oder Glykosides besitzt. Dasselbe hat reduzierende Eigenschaften, namentlich ist die Bild. eines Silberspiegels beim Erhitzen mit alkal. $AgNO_3$-Lsg. charakteristisch; gegen Lackmus zeigt es saure Rk., mit MILLON's Reagens entsteht eine kryst. Fällung. Da die Verb. weder zu den Glykosen, noch Alkaloiden gehört, so ist dasselbe zu den Aldehyden zu zählen, wenn es auch mit fuchsinschwefliger Säure keine Färbung erzeugt. Weitere Verss. werden zur Aufklärung dieser Frage unternommen werden. (PRu. **29**. 97—102. 112—18. 130—34. Febr. März. Charkow. Physiol. Chem. Lab.)

PROSKAUER.

## Agrikulturchemie.

**Paul Wagner,** *Düngungsfragen.* Vf. behandelt zunächst die Frage, ob es im März oder April schon zu spät sei, mit Kalisalzen zu düngen. Unter vielen Verhältnissen wird Anwendung im Herbste oder Winter vorzuziehen sein, doch kann dieselbe auch noch im Frühjahre erfolgen. Dabei ist auf die Anwesenheit von Kalk behufs Bindung der Säuren der Kalisalze zu achten. Ist nicht genügend Kalk im Boden vorgefunden, so empfiehlt sich die gleichzeitige Anwendung von Thomasschlacke. Letztere läſst sich auch für Frühjahrs- und Sommersaaten mit Vorteil anwenden. 455 kg Phosphorsäure als Thomasschlacke, die man für 100 Mk. erhält, haben, sobald sie nur tief genug in den Boden gebracht worden sind, die gleiche Wirkung auf die erste Frucht wie 167 kg Phosphorsäure als Superphosphat, die man augen-

blicklich für dasselbe Geld erhält. Viel günstiger wird das Verhältnis, wenn man die Nachwirkung der Thomasschlacke in Anschlag bringt. Die Meinung, daſs überall da, wo man nicht mehrere Wochen oder Monate vor der Einsaat mit Thomasmehl gedüngt hat, nur noch Superphosphat anwendbar sei, steht mit den Erfahrungen der Praxis und den Verss. des Vfs. nicht im Einklange. Die Löslichkeit der Thomasschlacke nimmt zwar durch die $CO_2$ des Bodens zu, doch ist dieser Einfluſs kein so bedeutender, wie man anzunehmen pflegt. Die Pflanze selbst thut in der Regel das meiste in dieser Beziehung durch den sauren Saft ihrer Wurzel. Vf. hat stets geraten, auch im Frühjahre das Thomasmehl in ausgedehntem Maſse zu verwenden, namentlich wo man Klee in Sommergetreide sät, man also eine reichliche, auf mehrere Jahre berechnete Phosphatdüngung zu geben hat. Überhaupt ist zu empfehlen, die Anwendung der Thomasschlacke mehr auf das ganze Jahr zu verteilen. Hat man gerade Zeit, und ist der Acker frei, so streue man die Thomasschlacke auf den Boden, auf die Stoppeln, nachdem das Getreide geerntet ist, auf die rauhe Furche, oder das ungepflügte Land während der Herbst- und Wintermonate auf die Wiesen nach geschehener Heuernte, wie es gerade paſst.

Statt der Thomasschlacke Phosphoritmehl oder ähnliche Rohphosphate zu verwenden, ist nicht zu empfehlen, da deren Wirkung trotz des gröſsten Feinheitsgrades doch nur eine geringfügige ist. Die Ansicht, daſs es nur auf eine gröſstmögliche Feinmahlung der Phosphate ankomme, ist irrig. Es kommt in erster Linie auf die chemische Natur, auf die chemische Zus., den Grad der Zersetzbarkeit der Phosphate an, und erst in zweiter Linie ist eine gröſsere oder geringere Feinmahlung von Einfluſs auf die Düngewirkung.

Die Frage, ob man durch ausschlieſsliche Kaliphosphatdüngung die Erträge steigern kann, oder ob es dazu der Beigabe von Stickstoff bedürfe, muſs je nach den Kulturgewächsen verschieden beantwortet werden. Mit ja bei den Leguminosen, weil diese die Fähigkeit haben, unter Vermittelung der Mikroorganismen den N der Atmosphäre auszunutzen. Den Leguminosenbau auszudehnen, den Zwischenbau von Gründüngungspflanzen möglichst zu pflegen und durch intensive Kaliphosphatdüngung die Leguminosen zu reichlicher Aufnahme von atmosphärischem N zu veranlassen, ist eine hochwichtige Aufgabe des praktischen Landwirts. Eine nicht minder wichtige Aufgabe aber besteht darin, allen Pflanzen, denen die Fähigkeit der Ausnutzung des atmosphärischen N fehlt, und denen man durch Gründüngung nur einen Teil des nötigen N verschaffen kann, soviel N-Dünger zuzuführen, daſs der höchstmögliche Reingewinn erzielt wird.

Vf. hat die Überzeugung, daſs im Verhältnis zum derzeitigen Phosphorsäurekonsum im allgemeinen zu wenig N-Düngung angewendet wird. Der Konsum an Phosphorsäure hat im deutschen Reiche seit der Einführung der billigen Thomasschlacke um ca. 50 Millionen Kilogramm jährlich zugenommen. Die Kulturpflanzen verarbeiten nun auf je 1 kg Phosphorsäure durchschnittlich 2 kg N. Demnach würde sich aus einem Mehrkonsum an 50 Mill. kg $P_2O_5$ ein Mehrbedarf von 100 Mill. kg N berechnen. Nimmt man nun selbst an, daſs dieser Mehrbedarf zu 75% teils aus der atmosphärischen Luft genommen wird, teils als Überschuſs in N-reichen Böden enthalten sei, so würde immer noch das ungeheure Quantum von 25 Mill. kg N, entsprechend 3 Mill. Ztr. Chilesalpeter als jährlicher Mehrbedarf bleiben, um den entstandenen Mehrkonsum an Phosphorsäure zur vollen Wirkung zu bringen. Verf. rät nicht, ohne alle Überlegung und Prüfung die Verwendung von Chilesalpeter u. Ammoniak zu steigern, wohl aber zu bedenken, daſs viel Phosphorsäure auch viel N nötig macht, um hohe Erträge zu gewinnen. Es ist zu empfehlen, die Äcker zu prüfen, ob die bisher übliche N-Düngung eine ausreichende war oder nicht. (NZRb. **24**. 153—56.) Sachsse.

**Vincent Edwards**, *Düngertrockenmittel.* Zu manchen Düngemitteln muſs man

Substanzen setzen, welche ihre Masse vermehren und gleichzeitig Feuchtigkeit absorbieren. Vf. macht auf die Gefahren solcher Zusätze aufmerksam, z. B. wenn man zu Superphosphaten eisen- oder thonerdehaltige Substanzen mischen wollte. (ChN. **61**. 171. 10/4.) SACHSSE.

**Berthelot**, *Wechselwirkung zwischen der Ackererde und dem atmosphärischen Ammoniak.* Vf. kritisiert im wesentlichen die letzte Arbeit von SCHLÖSING (**90**. I. 773), indem er hervorhebt, dafs sich hier aus dem Resultate von einzelnen Versuchen gar keine Schlüsse über den praktischen Wert der Ammoniakbindung durch den Boden machen lassen. Es handle sich hierbei um eine umkehrbare Rk., bei welcher unter Umständen Ammoniak gebunden, unter anderen Umständen von demselben Boden Ammoniak an die Atmosphäre abgegeben werden könne. Alle Forscher, welche sich bisher mit dieser Frage beschäftigt haben, seien darüber einig, dafs der N-Gewinn der Erde durch atmosphärisches Ammoniak nur ein minimaler oder überhaupt zweifelhafter sei, da andererseits wieder die Erde die Hauptquelle für das atmosphärische Ammoniak ist. (Cr. **110**. 558—60. [17/3.*].) SACHSSE.

**Th. Schlösing**, *Wechselwirkung zwischen Ackererde und atmosphärischem Ammoniak.* Vf. wendet sich gegen die Bemerkungen, die BERTHELOT gegen seine, des Vf's., letzte Arbeit gemacht hat (siehe oben). Eine weitere Erörterung sei unnötig, denn alle Erörterungen der Welt wiegen keine gut beobachtete Thatsache auf, u. die Absorption des atmosphärischen Ammoniaks sei eine gut beobachtete Thatsache, was auch BERTHELOT dazu sagen möge. Einige Vorwürfe, die BERTHELOT SCHLÖSING's Versuchsanordnung gemacht hat, weist derselbe mit dem Hinweis auf BERTHELOT's eigene Versuche u. mit der Bemerkung zurück, die Gerechtigkeit verlange, dafs man von anderen nicht mehr fordere als von sich selbst. (Cr. **110**. 612. [24/3*].) SACHSSE.

**J. B. Lawes** und **J. H. Gilbert**, *Fixierung des freien Stickstoffs.* Nach den Resultaten der Arbeiten von HELLRIEGEL u. WILFARTH (**89**. I. 108. 848) kann man schliefsen, dafs die höhere Pflanze für sich unfähig ist, den freien N der Atmosphäre zu assimilieren, diese Fähigkeit aber durch Symbiose mit niederen Organismen erlangt. Dieser Schlufs ist von solcher fundamentaler Wichtigkeit, dafs seine Bestätigung durch unabhängig angestellte Verss. wünschenswert erscheint. Vff. haben daher die Verss. der genannten beiden Forscher in ganz ähnlicher Weise wiederholt, weshalb wir auch hier von einer Schilderung der Versuchsanordnung absehen können. Zu denselben dienten im Jahre 1888 Erbsen, gelbe und blaue Lupinen. Die Verss. mit den Lupinen mifsglückten etwas, wie denn auch HELLRIEGEL gewisse Schwierigkeiten hervorgehoben hat, welche das Wachstum von Lupinen in künstlichen Topfkulturen macht. Dagegen zeigten die Erbsen unzweifelhaft unter dem Einflusse des Bodenextrakts ein vermehrtes Wachstum ganz wie bei HELLRIEGEL, und dementsprechend besafsen auch die in dem mit Bodenextrakt infizierten Topfe gewachsenen Erbsen weit mehr Knöllchen, als die Pflanzen, welche in dem übrigens nicht sterilisierten Sande oder in dem reichen Gartenboden gewachsen waren. Weit weniger deutlich traten die Unterschiede bei den Lupinen hervor, denn wenn auch die Pflanzen, welche keinen Lupinenbodenextrakt erhalten hatten, ohne Knöllchen waren, so waren die Knöllchen der Pflanzen in den anderen Böden doch nur sehr spärlich mit Knöllchen besetzt.

Die chemische Unters. zeigte, dafs die Pflanzen mit Bodenextrakt weit mehr N aufgenommen hatten als die Pflanzen ohne denselben, am reichsten an N war indes die Pflanze in dem reichen Gartenboden. Der Unterschied zeigte sich hauptsächlich bei dem Vergleiche der oberirdischen Teile, während bei den Wurzeln solche kaum hervortreten. Es enthielten an N: I die oberirdischen Teile, II die Wurzeln, III die ganzen Pflanzen:

| | I | II | III |
|---|---|---|---|
| In gewaschenem Sande . . . . . | 0,2513 g | 0,0669 | 0,2822 |
| In demselben mit Bodenextrakt . . . . | 0,4591 g | 0,0770 | 0,5361 |
| Desgleichen . . . . . | 0,3771 g | 0,0587 | 0,4357 |
| In reichem Gartenboden . . . . . | 0,5816 g | 0,0794 | 0,6600 |

Bemerkenswert war, dafs in den Böden selbst, in welchen die Pflanzen gewachsen waren, der N-Gehalt sich kaum geändert hatte. Es führt dies zu dem Schlufs, dafs die Fixierung des N in dem Boden durch die Organismen nicht unabhängig von der höheren Pflanze stattfindet. Die folgenden Zahlen zeigen I, um wie viel sich der N des ganzen Systems, d. h. von Boden und Pflanze zusammengenommen, gegen den Anfangszustand (N des Samens und des Bodens) vermehrt hat, wenn man letzteren = 1 setzt, und II um wieviel sich der N der Pflanze gegen den des ausgelegten Samens, diesen = 1 gesetzt, vermehrt hat:

| | I | II |
|---|---|---|
| Im gewaschenen Sande . . . . . | 3,03 | 9,63 |
| In demselben mit Bodenextrakt . . | 4,88 | 17,99 |
| Desgleichen . . . . . | 4,04 | 14,97 |
| In reichem Gartenboden . . . . . | 1,08 | 21,93 |

Es haben also, wie I zeigt, die Pflanzen in allen Böden N aus der Luft fixiert, mit Ausnahme der Pflanzen in dem reichen Gartenboden.

Die geschilderten Verss. wurden im folgenden Jahre 1889 in ausgedehnterem Mafse wiederholt, und zwar mit Erbsen, rotem Klee, blauen u. gelben Lupinen und Luzerne. Der Sand war diesmal hinreichend sterilisiert. Analytische Daten stehen von dieser Versuchsreihe noch nicht zu Gebote. Die Erbsen in dem sterilisierten Sande ohne Bodenextrakt zeigten schlechtes Wachstum u. vollständiges Fehlen von Knöllchen, während die Erbsen, welche Bodenextrakt erhalten hatten, mit zahlreichen Knöllchen besetzt u. üppig entwickelt waren. Ähnlich waren auch die Erscheinungen bei den Wicken, namentlich schlagend erschien aber der Unterschied bei den gelben Lupinen. Unter dem Einflusse des Bodenextrakts war das Wachstum derselben nicht allein ein sehr üppiges, sondern die Pflanzen zeigten auch grofse Neigung zur Samen- u. Fruchtbildung. Die Verss. mit dem roten Klee u. Lupinen sind nocht nicht abgeschlossen. Alle diese Resultate, so weit sie bis jetzt vorliegen, bestätigen die Resultate von Hellriegel, u. Vf. hält die Thatsache, dafs Leguminosen unter dem Einflusse von Mikroben u. der dadurch entstehenden Knöllchen freien N fixieren können, für vollständig festgestellt. (RSP. **47**. 85—117. 15/4.) Sachsse.

**Schaffer**, *Schweizerische Laktina.* Dieselbe enthielt:

| | | | |
|---|---|---|---|
| W. | 16,95% | Kohlehydrate | 29,70% |
| Rohprotein | 34,75% | Holzfaser | 4,45% |
| Fett | 4,26% | Asche | 9,89%. |

Verdaulich sind 87,59% der Proteïnstoffe, das entspricht 30,44% der Laktina. Der Phosphorsäuregehalt betrug 0,9%. Das Laktina kann zwar als ein gehaltreiches Futtermittel gelten, ist aber nicht als ein voller Ersatz für die Milch bei Jungvieh zu betrachten. (Bern. Bl. f. Landw. 8/2.; MZ. **19**. 226. 19/3. Bern.) Proskauer.

**E. Ramann u. v. Kalitsch**, *Holzwolle als Streumaterial und ihre Zersetzungsfähigkeit.* Nach den Ergebnissen dieser Unters. bietet die Holzwolle den Tieren ein durchaus gesundes u. trockenes Lager. Die Aufsaugungsfähigkeit derselben ist eine für die Zwecke der Praxis genügend hohe, Holzwolle von Weichhölzern besitzt eine dem Stroh gleiche Aufnahmefähigkeit für Fll. Der aus Holzwolle gewonnene Dünger zers. sich im Boden innerhalb Jahresfrist, mit Jauche getränkt, erleidet Holzwolle eine viel raschere Zers. als im reinen Zustande. Zusatz von Düngesalzen (Kainit

und namentlich Chilesalpeter) veranlassen eine ebenso rasche Zers. der Holzwolle wie des Strohes. Eine direkte Zufuhr an Mineralstoffen oder Stickstoff findet durch die Holzwolle kaum statt, in dieser Beziehung steht sie entschieden hinter Stroh zurück, ist aber der Torfstreu gleichwertig, in bezug auf die leichtere Zers. ist Holzwolle, als Streu, benutzt der Torfstreu weit überlegen. Die Streifenbreite der Holzwolle ist ohne Bedeutung für die Wasserkapazität, als Streu soll man solche von 1,5—3 cm Breite anwenden. Zur Herstellung von Holzstreu kann man alle Holzarten benutzen, am meisten zu empfehlen sind Weichhölzer und die Knüppelhölzer von Kiefer, Buche und Fichte. Durch ausgedehntere Verwendung der Holzwolle als Streumaterial kann die übertrieben hohe Waldstreuabgabe eingeschränkt werden.

Die Redaktion des agrikulturchemischen Centralblattes macht hierzu die Anmerkung, daſs die Trofstreu durch ihr Ammoniakbindungsvermögen, sowie durch ihr viel stärkeres Wasseraufsaugungsvermögen doch wohl der Holzwolle als Streumaterial überlegen sein dürfte. (LJa. **18**. 907—21; Bied. **19**. 173—76. März.) Sachsse.

**K. B. Lehmann** und **Mori**, *Giftigkeit und Entgiften von Radensamen.* Die Radensamen stehen mit ihrem Eiweiſsgehalte dem Weizen, ihrem Stärkegehalte den Bohnen nahe und übertreffen beide durch ihren hohen Fettgehalt. Sie wären also ein ausgezeichnetes Kraftfutter, wenn sie nicht 6,5 % des entschieden giftigen *Saponins* enthielten. Hausvögel sterben am Genuſs von Raden, auch für Hunde, Katzen und Schweine ist es in gröſseren Dosen ein gefährliches Gift, während es die Nagetiere ganz gut vertragen. Für das Rindvieh ist es in gröſseren Dosen ebenfalls schädlich. Saugkälber gingen bei einer Gabe von 6—7 g Raden pro Kilogramm Lebendgewicht in 18—22 Stunden zu Grunde, während eine Dosis von 4 g pro Kilogramm sie nur für einige Tage krank machte. Eine Dosis von 3—5 g Radenpulver, als radenhaltiges Brot genossen, rief bei den Vff. leichte Vergiftung hervor. Durch Rösten lassen sich die Raden völlig giftfrei machen. Dasselbe geschieht am besten in eisernen Pfannen über einem kleinen Feuer unter fleiſsigem Umrühren mit einem hölzernen Löffel. Das so erhaltene Prod. hat einen leicht aromatischen Geschmack und Geruch, enthält keine Spur von Saponin mehr und ist vollkommen ungiftig. Vom 3. bis 20. Dezember verzehrte der eine der Vf. 100,6 g, der andere 140 g des gerösteten Prod. ohne jegliche Wirkung, dabei zweimal hintereinander je 35 g. (Arch. f. Hygiene; Bied. **19**. 211—12. März.) Sachsse.

## Analytische Chemie.

**L. Roos**, *Schnelle Bestimmung der Chloride im Weine.* Die Methode beruht darauf, daſs eine Ferrocyankalium- und Silbernitratlösung eine weiſse Fällung liefern; bringt man einen Tropfen der den Nd. enthaltenden Fl. auf schwedischem Papier mit einer Eisenlösung zusammen, so entsteht nur Blaufärbung, wenn ein Überschuſs von Ferrocyanid vorhanden ist. Um die Bestimmung in Rot- oder Weiſsweinen auszuführen, bereitet man sich zwei Lgg., eine Silbernitratlösung, 5 in 100 W., und Ferrocyankaliumlösung. Zu 20 ccm Wein fügt man einen Überschuſs von Silbernitrat, worauf man mit dem Ferrocyanid das nicht zu Silberchlorid umgesetzte Silber zurücktitriert. Dazu bedient man sich der Tüpfelmethode mit Ferrosulfat. Letzteres ist dem Ferrisulfat vorzuziehen; die Oxydation zu Berlinerblau erfolgt schnell bei Ggw. der freien $HNO_3$. Letztere ist ohne Einfluſs auf das gebildete Ferrocyansilber. (JPCh. [5.] **21**. 416—17. 15/4.) Proskauer.

**Otto Förster**, *Einfaches Verfahren zur Bestimmung des Stickstoffes in Chilesalpeter.* Vf. führt den vorher bei 150° oder durch vorsichtiges Erhitzen bis zum beginnenden Schmelzen getrockneten Chile- oder Kalisalpeter in das entsprechende Chlorid über und berechnet N in folgender Weise: An Stelle der Gruppe $NO_3$

(61,89) tritt 1 Atom Cl (35,37); daher verhält sich der Gewichtsverlust zu N wie die Differenz zwischen dem Molekulargewicht von $NO_3$ und dem Atomgewicht von Cl zu dem Atomgewicht von N, also wie (61,89—35,37) : 14,01 = 26,52 : 14,01 = 1 : 0,52828. Mit der letzten Zahl ist daher der durch Behandlung mit HCl verursachte Gewichtsverlust des wasserfreien Salpeters zu multiplizieren, um das Gewicht von N zu ermitteln. — Resultate befriedigend. Zur Ausführung der Bestimmung löst Vf. 2—3 g des vorher getrockneten Salpeters in 25 ccm einer 19%igen HCl (3 Vol. HCl von D. 1,124 u. 1 Vol. W.) und verdampft dreimal mit derselben Menge zur Trockne, wodurch alles Nitrat in Chlorid übergeführt wird. Letzteres wird einige Zeit bei 150° und hierauf über freier Flamme bis zum schwachen Glühen erhitzt und nach dem Erkalten gewogen. — Bei mit $MgCl_2$ verfälschten Chilesalpetern ist das Verfahren unzulässig wegen der Bildung von $Mg(OH)_2$ beim vorausgehenden Trocknen. (ChZ. **14**. 509—10.) HEFELMANN.

**J. Hirschwald**, *Über das Verhalten der Kieselsäure und ihrer Verbindungen im Phosphorsalzglase.* BERZELIUS erwähnt in seinem Buche über die Anwendung des Lötrohres: „Silikate werden vom Phosphorsalze so zersetzt, daſs die Kieselerde abgeschieden wird und die Basen mit der freien Säure im Phosphorsalze vereinigt werden"; in demselben Buche wird aber auch eine Reihe von Silikaten aufgeführt, welche sich im Phosphorsalze ohne Rückstand lösen. Nach E. LAUFER (B. **11**. 935) wird Quarz durch Phosphorsalz erheblich angegriffen, was mit der Beobachtung von W. SKEY (ChN. **16**. 187) übereinstimmt, daſs die aus einer Schmelze von Quarz, Natriumphosphat und Soda mittels Säuren abgeschiedene Kieselsäure stets Phosphorsäure enthält. P. HAUTEFEUILLE und J. MARGOTTET (Cr. **96**. 1052) erhielten durch Zusammenschmelzen von Metaphosphorsäure und Kieselsäure *Kieselphosphorsäure*, $SiO_2.P_2O_5$ (D. 3,14, farblose Oktaëder). Die vom Vf. zur Prüfung des Phosphorsalzes als Reagens auf kieselsaure Verbb. angestellten Verss. ergaben folgendes: 1. Das Opalisieren der Perle, welches für viele wl. Silikate als charakteristisch angeführt wird, hat meistens seinen Grund in den Veränderungen, welche das Phosphorsalz an und für sich bei andauerndem Schmelzen erleidet, indem hierbei sich Phosphorsäure verflüchtigt und in dem opalartigen Glase unter dem Mikroskop scharf gebildete Krystalle (hexagonale Pyramiden), *Pyrophosphatkrystalle*, erkannt werden können. Es konnte in einer solchen Perle Pyrophosphorsäure nachgewiesen werden, und aufserdem traten dieselben Krystalle sofort nach dem Einschmelzen einer gröſseren Menge von pyrophosphorsaurem Natrium in der Perle auf. 2. Natriumhexametaphosphat löste 2,55% seines ursprünglichen Gewichtes an reiner Kieselsäure klar auf. 3. Ein kleiner Splitter Adular wurde in der Perle völlig gelöst, wobei bemerkenswert ist, daſs in beiden Fällen, ob die Auflösung eine völlige oder nur teilweise ist, bei dem ganzen Prozesse das substanzielle Aussehen des Splitters nicht die geringste Veränderung erfährt (Kieselskelett). Kieselflocken erhält man bei Anwendung z. B. von pulverförmigem Adular. I. In Form eines feinen Pulvers waren langsam zu klarem Glase löslich: a. die wasserfreien Alkalithonerdesilikate, z. B. Orthoklas; b. die thonerdefreien, resp. thonerdearmen, wasserfreien Kalkmagnesiasilikate, z. B. Olivin, Augit; c. reines Thonerdesilikat und Zirkonsilikat, z. B. Andalusit, Zirkon. II. In Form eines feinen Pulvers leicht zu klarem Glas löslich: a. Die wasserfreien Kalkthonerdesilikate und analoge Verbb., z. B. Kalkthongranat; b. wasserfreies Kalksilikat, Kalksilikattitanat und Thonerdeberyllsilikat, z. B. Wollastonit, Titanit, Beryll; c. wasserfreie Silikate mit gröſserem Fluorgehalte, z. B. Topas; d. Silikate mit chemisch gebundenem Wasser, z. B. Turmalin, Kaliglimmer. III. Selbst als gröberes Pulver sehr leicht und in bedeutender Menge zu klarem Glase löslich: a. Zeolithe, z. B. Natrolith, b. Silikate, welche Chlor oder Schwefelsäure enthalten, z. B. Sodalith, Nosean. 4. Bei gleicher qualitativer Zus. werden die kieselreicheren Verbb. leichter zers., als die kieselärmeren. — Aus diesen Unterss. ergiebt sich so-

nach, dafs untergeordnete Beimengungen von Kieselsäure wegen deren Löslichkeit mittels des Phosphorsalzes nicht bestimmt werden können. In vielen Fällen erkennt man die Silikate auf die fragliche Art: 1. an der charakteristischen, löcherigen Ausnagung eines Mineralsplitters und 2. an der verhältnismäfsigen Schwerlöslichkeit im Vergleich zu den meisten anderen Verbb.; wegen vorhandener Ausnahmen (Zeolithe) und wegen eines ähnlichen Verhaltens anderer kieselfreier Minerale, z. B. des Apatits, darf dem erwähnten Verhalten jedoch keine mafsgebende analytische Bedeutung zugeschrieben werden. (Jpr. [2.] **41**. 360—67. 12/3. Berlin. Mineral. Inst. der techn. Hochschule.) WACHTER.

**G. Lunge**, *Zur Analyse des Natriumaluminates.* Bei Ggw. von nur unbedeutenden Mengen $SiO_2$ empfiehlt Vf. für technische Zwecke folgendes titrimetrische Verfahren: Man löst eine gewisse Menge Natriumaluminat auf ein bestimmtes Volum auf, pipettiert bestimmte Mengen heraus, setzt Phenolphtaleïn zu und titriert mit Normal-HCl bis zum Verschwinden der Färbung; hierdurch erhält man das an $Al_2O_3$, resp. $SiO_2$ gebundene $Na_2O$. Nun setzt man zu derselben Fl. einen Tropfen Methylorange und titriert weiter, bis die vorher gelbe Fl. bleibend rot geworden ist. Der Farbenübergang findet ziemlich langsam statt; es empfiehlt sich daher, bei einem Vorversuche ganze ccm auf einmal zuzusetzen, und dann einen zweiten Vers. zu machen, bei dem man gleich beinahe die ganze nötige Menge HCl auf einmal, das übrige tropfenweise zugiebt. Am Ende der Rk. bleibt die rote Farbe 5 Minuten stehen. Resultate gut. (ZAng. **90**. 227.) HEFELMANN.

**Le Roy W. Mac Cay**, *Die Trennung des Kupfers vom Arsen mittels des elektrischen Stromes.* Ammoniakalische Alkaliarseniatlsg. wird durch einen Strom von 4—6 Meidinger-Elementen nicht reduziert, während Cu quantitativ in roter, fest haftender Form durch einen Strom obiger Stärke aus einer genügende Mengen $NH_4$ enthaltenden Lsg. eines Cu-Salzes abgeschieden wird. Auf diese Rkk. gründet Vf. eine Trennung von Kupfer und Arsen, welche exakte Resultate liefert. Da auch nach längerer Einw. des Stromes nicht einmal Spuren $As_2O_5$ zu $As_2O_3$ reduziert werden, so kann man denselben beliebig lange durch die Fl. hindurch gehen lassen. Gleichzeitig dürfte diese Methode zur Darst. eines As-freien Cu sehr geeignet sein. (MZ. **14**. 509.) HEFELMANN.

**Reginald A. Fessenden**, *Mafsanalytische Bestimmung des Kupfers.* Bei Titrierung von Kupferlsgg. mit Cyankalium darf man zum Neutralisieren nicht $NH_4$ anwenden, weil bei einem Überschusse davon oder in Ggw. von vielen Ammonsalzen zu viel Cyankalium gebraucht wird. Gute Ergebnisse wurden erhalten, als zum Neutralisieren Natriumcarbonat verwendet wurde. (ChN. **61**. 183; Llewellyn-Park, Edison's Lab.) BODLÄNDER.

**W. Minor**, *Über die Bestimmung der Asche im Rohzucker.* Vf. hatte früher (**90**. I. 299) bezüglich der Aschenbestimmung im Rohzucker bemerkt, dafs man die betreffende Zuckerprobe in einem Platintiegel verkohlt und sodann im O-Strome gelinde glüht. STAMMER hatte gegen dieses Verfahren Einspruch erhoben und langsames Glühen an der Luft unter Anwendung einer geeigneten mechanischen Vorrichtung gefordert. Vf. zeigt an der Hand von je 15 vergleichenden Bestimmungen, dafs beide Methoden sehr gut übereinstimmende Resultate liefern, dafs aber die Verbrennung des verkohlten Zuckers im O-Strome höchstens 25 Minuten beansprucht, während das STAMMER'sche Verfahren 6—15 Stdn. erfordert. (ChZ. **14**. 510.) HEFELM.

**Emil Nickel**, *Die Farbenreaktionen der Kohlenstoffverbindungen.* Die bereits (**89**. I. 165) referierte Arbeit des Vf's. hat durch neue Unterss. einen ganz bedeutenden, der Wichtigkeit der Frage entsprechenden Umfang angenommen. Die Farbenreaktion der Kohlenstoffverbb. teilt Vf. in zwei grofse Gruppen ein: in die Rkk. mit Bild. kernhaltiger Farbstoffe und in die ohne Beteiligung von Kernen. Den Haupt-

bestandteil der ersteren bilden die Farbenrkk. mit aromatischem Charakter, wobei auch noch ein Teil jener Rkk. der nicht aromatischen Verbb. gemeint ist, insoweit für dieselben als Reagenzien aromatische Verbb. verwandt werden. Innerhalb jeder einzelnen Rkk. werden die Herstellung des Reagenzes, die wirksamen Bestandteile desselben, seine Aufbewahrung, die Ausführungsart der Rk., der Wirkungskreis des Reagenzes, die Natur der entstehenden Farbstoffe und die Verwertung der Rk. angegeben.

Teil I. *Farbenreaktionen mit Beteiligung des Benzolkernes und anderer Kerne, insbesondere Farbenreaktionen mit aromatischem Charakter*, zerfällt in die Farbenrkk. unter Mitwirkung von $N_2O_3$ und ihren Derivaten mit Ausschluſs der Azofarbstoffbild. Hierzu gehören die Rkk. mit dem MILLON'schen Reagens, mit HOFFMANN's Reagens, mit PLUGGE's Reagens, die LIEBERMANN'sche Farbenrk. und neue Farbenrkk. mit neuen Reagenzien, welche dahin gehen, bei der LIEBERMANN'schen Rk. die $H_2SO_4$ durch kondensierend wirkende Mittel zu ersetzen. Darauf folgen die Farbenrkk. mit $HNO_3$: Xanthoproteïnsäurerk., SCHERER's Inositprobe und die SEIDEL'sche Rk. (Diss. Dorpat. 1884. Studien über die Eigenschaften des Sennits). Bei letzterer wird die zu unters. Fl. mit verd. $HNO_3$ eingedampft, der Rückstand mit Strontiumacetatlsg. versetzt, wobei bei Ggw. von Inosit eine deutliche Violettfärbung eintritt. Im folgenden Kapitel werden die Rkk. mit Azofarbstoffen, darunter die WESELSKY'sche Rk. (Phloroglucinrk.) und ihre Erweiterungen und die EHRLICH'sche p-Diazobenzolsulfosäurerk. besprochen und hierauf zu den Rkk., welche zur Bild. von Triphenylmethanfarbstoffen und analogen Verbb. führen, übergegangen: Farbenrkk. der Phenole auf Aldehyde, die Phenole als Reagenzien auf Kohlenhydrate und andere, nicht aromatische Verbb., die Phenole als Ligninreagenzien und TIEMANN's Rk. auf Coniferin, Aldehyde als Reagenzien für Phenol). In Gemeinschaft mit O. NICKEL sind die Farbenrkk. mit Furfurol haltigen Reagenzien bearbeitet worden. Alsdann folgen die Salze des Anilins u. seiner Derivate als Reagenzien auf Aldehyde u. auf Lignin, wobei auch andere N-Substanzen (Pyrrolderivate, Chrysen etc.) Berücksichtigung als Reagenzien gefunden haben, die SCHIFF'schen Rkk. mit Hilfe von Rosanilinsalzen (Schwefligsäure-Fuchsin), die Rkk. mit Pyrrol, Indol, Carbazol und ähnlichen Verbb., die Farbenrkk. mit Isatin und Phenanthrenchinon (Indopheninrk. und ihre Erweiterungen, LAUBENHEIMER's und HINSBERG'sche Rk.) und die Farbenrkk. zwischen Phenolen Chlf., bez. Jodoform (Rkk. von GUARESCHI und LUSTGARTEN). Die Farbenrkk. mit Hilfe von Eisensalzen und Chromsäuresalzen bilden das nächste Kapitel. In den zu Teil I angefügten Schlufsbetrachtungen wird die Sonderstellung der aromatischen u. ähnlichen Verbb. auseinandergesetzt und daran Erörterungen über das Auftreten von Farben innerhalb des Gebietes der aromatischen Verbb. geknüpft.

Der II. Teil beschäftigt sich 1. mit den unter Beteiligung der Cyangruppe vor sich gehenden Färbungen (Berlinerblau- u. Nitroprussidnatriumrk., Kreatininrk. von WEYL, Acetonprobe von LEGAL, VORTMANN's Blausäurenachweis mit Hilfe von Nitroprussidnatrium. Die Empfindlichkeit des CNH-Nachweises ist mit der Berlinerblaurk. 1 : 50 000, mit der Nitroprussidnatriumrk. 1 : 300 000 und der Rhodanrk. 1 : 4 000 000); 2. mit der Bild. von Murexid u. ähnlichen Farbstoffen, Ersatz der $HNO_3$ bei dieser Probe durch Chlorwasser; 3. mit den Farbenrkk. des Alloxans ($NH_3$, Eiweifs). Schliefslich gelangen noch die Rkk. anorganischen Charakters zur Besprechung; dazu gehören NESSLER's Reagens, die Rk. mit $CuSO_4$ und Kalilauge (Biuretrk. und HUMBERT'sche Eiweifsrk. in Gemeinschaft mit O. NICKEL bearbeitet), das FRÖHDE'sche Reagens (von O. NICKEL bearbeitet) mit den Modifikationen (Anwendung von Selen- und Tellursäure bei Ggw. von $H_2SO_4$, Vanadinschwefelsäure, BROCINER's Rk. [**90**. I. 299]), die Farbenrkk. mit Jod und Jodverbb. und im Anhange dazu die GMELIN'sche Gallenfarbstoffrk. (Berlin 1890. II. Aufl. Verlag von H. PETERS. 1—134.)

PROSKAUER.

**F. Röhmann**, *Bestimmung des Zuckers im Blute.* Vor einiger Zeit (90. I. 598) hat SCHENK Verss. über das Verhalten des Traubenzuckers im Blute veröffentlicht, durch welche nachgewiesen werden sollte, daſs sich derselbe durch Verbindung mit dem Eiweiſse der Bestimmung entzieht, so daſs der Zuckerbestimmung im Blute unter Umständen ein Fehler von 40—80% anhaftet. Obwohl bereits ausgedehnte Versuchsreihen lehrten, daſs bei Zuckerbestimmungen in Blut und Lymphe keineswegs derartige Fehler zu erwarten sind, so war es doch immer geboten, durch neue ausgedehnte Kontrollversuche die Fehler der benutzten Methode festzustellen. Zur Bestimmung des Zuckers im Blute wird in folgender Weise verfahren: In einen graduierten Maſscylinder von 50 ccm Inhalt werden etwa 15 ccm kalt gesättigter Glaubersalzlösung abgemessen. Der Cylinder wird mit der Natriumsulfatlösung gewogen und in ihm das Blut (etwa 35 ccm) aufgefangen. Der Zusatz des Na-Sulfats hat den Zweck, die Gerinnung des Blutes zu verhindern u. die spätere Abscheidung der Eiweiſskörper zu begünstigen, auſserdem sollte sie, da die Bestimmungen sehr häufig erst am Tage nach der Entnahme des Blutes begonnen werden konnten, etwaige postmortale, mit der Zers. von Zucker verbundene Vorgänge verzögern. Das Gemisch von Na-Sulfat und Blut (50 ccm) wird in eine emaillierte Eisenschale gegossen und mit 150 ccm W., die gleichzeitig zum Ausspülen des Cylinders dienen, verd. Zu dieser Fl. fügt man sehr verd. Essigsäure hinzu und zwar auf 50 ccm des Blut-Na-Sulfatgemisches 8—10 ccm der auf das 20fache mit destilliertem W. verd. offizinellen Essigsäure. Auf stark kochendem Wasserbade wird das Blut unter stetem Umrühren erhitzt, bis eine vollkommene feinflockige Gerinnung eintritt. Das Koagulum wird auf ein glattes Filtrum geworfen und mit sd. W. wiederholt übergossen, vom Filter wieder heruntergenommen und unter Zusatz von 2 ccm obiger Essigsäure mit h. W. noch einmal kurze Zeit auf dem Wasserbade digeriert, durch dasselbe Filter wie zuerst filtriert und wieder mit h. W. gewaschen. Filtrat und Waschwasser betrugen etwa 700 ccm und waren nur wenig gefärbt. Prüft man das ablaufende Waschwasser mit Salzsäure u. Chlorbarium auf Schwefelsäure, so sieht man, daſs das vollständige Auswaschen des Koagulums nur sehr langsam und allmählich gelingt. Filtrat und Waschwasser werden auf dem Wasserbade eingeengt, wobei die sich abscheidenden Eiweiſsflocken abfiltriert und ausgewaschen werden. Das eingeengte Filtrat wird nach dem Erkalten mit verd. Natronlauge bis zur sehr schwach alk. Rk. versetzt u. auf ein bestimmtes Volum aufgefüllt. Man titriert mit KNAPP'scher Lösung.

Die Verss. ergaben eine Bestätigung der Befunde von SCHENK insofern, als von dem Traubenzucker, welchen man dem frischen Blute zusetzt, thatsächlich ein unerwartet groſser Bruchteil nach der Koagulation nicht wiedergefunden wird. Sie zeigen aber zugleich, daſs das Defizit nicht so groſs ist, u. nicht so groſsen Schwankungen unterliegt, wie es nach den Verss. von SCHENK scheinen könnte. In den Kontrolverss., in denen der Zucker gleichzeitig in zwei Portionen derselben Blutart bestimmt wurde, lagen bei gleichen oder verschiedenen Zuckermengen die Unterschiede meist wenig auſserhalb des Titrierungsfehlers. Die oben angegebene Methode der Zuckerbestimmung ist also durchaus brauchbar, wenn man den Zuckergehalt des Blutes unter verschiedenen Bedingungen vergleichen will, und es sich nicht um eine Bestimmung der absoluten Mengen handelt. Für den letzteren Fall möchte man die Beobachtung von SCHENK verwerten, der zufolge nach dem Aufschlieſsen des Koagulums mit HCl annähernd die gesamte Menge des dem Blute zugesetzten Zuckers wiedergefunden wird. Am nächsten liegt die Annahme, daſs ein erheblicher Bruchteil des verloren gehenden Zuckers von dem Blutkoagulum mechanisch mit niedergerissen u. eingehüllt wird. (CPh. 4. 12—17. 12/4. Breslau. Physiol. Inst.) SACHSSE.

Schluſs der Redaktion: den 29. April 1890.

# Chemisches Central-Blatt.

1890 Band I. No. 21. 21. Mai.


## Anorganische Chemie.

**G. J. Fowler** und **J. Grant**, *Einfluſs verschiedener Oxyde auf die Zersetzung von Kaliumchlorat.* (JCh. **57**. 272—82. — C. **90**. I. 665.) ARENDT.

**A. Recoura**, *Darstellung von Bromwasserstoff.* Die gewöhnliche Methode durch Einw. von Br auf roten Phosphor bietet Schwierigkeiten, und Vf. benutzt daher die Einw. von $H_2S$ auf Br, durch welche man bisher schon eine verd. Lsg. von HBr dargestellt hat. Der von einem kontinuierlichen Apparat gelieferte $H_2S$ streicht durch Br, welches in einem hohen u. engen Gefäſse enthalten und mit einer Schicht W. oder einer Schicht wss. HBr-Lsg. bedeckt ist. Das aus diesem Gefäſse austretende Gas geht durch ein zweites, mit KBr- oder HBr-Lsg. gefülltes Gefäſs, welches auſserdem noch etwas roten Phosphor enthält. Dasselbe hält die mitgerissenen Br-Dämpfe vollständig zurück. Die Methode bietet keine Schwierigkeiten und gestattet, einen mehrstündigen Strom von HBr ohne Überwachung zu erhalten, die Schnelligkeit desselben regelt sich nach der Schnelligkeit des $H_2S$-Stromes. (Cr. **110**. 784—85. [14/4.*].) SACHSSE.

**William Ramsay**, *Über Stickstofftrioxyd und -tetroxyd.* Vf. ist der Meinung, daſs die bisher mit dem Namen der Untersalpetersäure bezeichneten beiden Stoffe $NO_2$ u. $N_2O_4$ unzweifelhaft verschieden chemische Substanzen sind, und schlägt daher vor, den ersteren Körper *Stickstoffperoxyd* und den zweiten *Stickstofftetroxyd* zu nennen. Das Tetroxyd, durch Mischen von Trioxyd und Pentoxyd erhalten, besitzt einen F. von $-10{,}14°$ und liefert, in Essigsäure gel. auf $N_2O_4$ stimmende Gefrierpunktserniedrigungen (**88**. 884); seine molekulare Gefrierpunktserniedrigung, durch Auflösen von Chloroform und Chlorbenzol bestimmt, ergiebt sich übereinstimmend zu 41. Diese Zahl ist nicht in Übereinstimmung mit der RAOULT'schen Regel, wonach die molekulare Gefrierpunktserniedrigung durch 0,63 dividiert das Molekulargewicht des Lösungsmittels ergiebt; wohl aber stimmt VAN'T HOFF's Formel, nach der sich die Schmelzwärme der $N_2O_4$ zu 33,7 cal. berechnet, während Vf. sie direkt zu 33,2—37,2 bestimmte (vergl. übrigens **89**. I. 529). Ferner bestimmte Vf. das Molekulargewicht der in $N_2O_4$ gelösten Stickstofftrioxyds mittels der Gefriermethode zu 80,9, 81,0, 92,7, den Konzentrationen 1,48, 2,00, 3,54 Tln. $N_2O_3$ auf 100 Tle. $N_2O_4$ entsprechend, also in Übereinstimmung mit dem theoretischen Werte $N_2O_3 = 76$. Das Trioxyd blieb selbst bei $-90°$ noch flüssig und auch bei dieser Temperatur ist es in Tetroxyd u. Stickoxyd zersetzbar, kann jedoch umgekehrt aus seinen Komponenten erhalten werden. (ZP. **5**. 221—26. 3/4.) NERNST.

**R. Engel**, *Oxydation der unterphosphorigen Säure durch wasserstoffhaltiges Palladium bei Abwesenheit von Sauerstoff.* Nachdem WURTZ durch Einw. von unterphosphoriger Säure auf Cu-Sulfat ein Kupferhydrür erhalten hatte, versuchte derselbe, in analoger Weise ein Palladiumhydrür zu erhalten, indem er einen Überschuſs unterphosphoriger Säure auf Palladiumchlorid einwirken lieſs. Es wurde dabei H-Entwickelung und die Bildung eines sehr fein verteilten Palladiums beobachtet, welches indes nach WURTZ und auch nach GRAHAM, der den Vers. wiederholte, keinen H enthielt. Im Widerspruche mit diesen Beobachtungen hat Vf. indes gefunden, daſs der Nd. doch H enthält, wobei noch eine andere Thatsache beobachtet wurde.

Bei der Darst. des Palladiums nach WÜRTZ u. GRAHAM wurde Vf. durch die lange Dauer der H-Entwickelung und dessen Menge überrascht, die zu der Menge des Palladiums in gar keinem Verhältnisse steht. Nachdem der Metallniederschlag ausgewaschen war, wurde er abermals mit unterphosphoriger Säure in Berührung gebracht, wobei die H-Entwickelung wieder begann und fortdauerte, bis alle unterphosphorige Säure aus der Fl. verschwunden war. Der Vers. kann mit demselben Nd., wie es scheint, beliebig oft wiederholt werden, und der Palladiumwasserstoff hatte auch nach einem Monate nichts von seiner Aktivität verloren, nachdem er jeden Tag relativ grofse Mengen von unterphosphoriger Säure zers. hatte. Der wahrscheinliche Mechanismus dieser Rk. ist, wie Vf. sagt, folgender. Das wasserstoffhaltige Palladium bemächtigt sich eines Atoms H der unterphosphorigen Säure, um dasselbe sofort wieder im freien Zustande abzugeben. Der Rückstand der Säure nimmt aus dem W. Hydroxyl auf und macht so wiederum H frei. Das wasserstoffhaltige Palladium bewirkt somit die Oxydation der unterphosphorigen Säure zu phosphoriger Säure unter Entwickelung von H. Die Wirkung scheint eine unbeschränkte zu sein. Verf. hat mit ungefähr 0,5 g wasserstoffhaltigem Palladium die ganze Menge von unterphosphoriger Säure zers., welche aus 500 g des entsprechenden Salzes dargestellt wurde, ohne dafs die Wirkung des Metalls sich vermindert hätte. (Cr. **110**. 786—87. [14/4.*].) SACHSSE.

**Karl Preis**, *Über das Verhalten des Natriumsulfarseniats gegen starke Basen.* Beim Erhitzen von Natriumsulfarseniat ($Na_3AsS_4.8H_2O$) mit Legg. starker Basen zers. sich dasselbe unter Bildung von disulfosauren Salzen. Bei Anwendung von Natronlauge (1 Tl. $Na_3AsS_4.8H_2O$, 0,5 Tle. NaOH u. $3^1/_2$ Tl. W.) erfolgt die Zers. wie folgt: $Na_3AsS_4 + 9NaOH = Na_3AsS_2O_2 + 2Na_2S + 2H_2O$. Aus der Lg. krystallisiert zuerst das gebildete *Natriumdisulfarseniat*, $Na_3AsS_2O_2.10H_2O$, in ziemlich farblosen, tafelförmigen, rhombischen Krystallen. Beim Erhitzen der konz. Lg. von Natriumsulfarseniat mit überschüssigem Barytwasser scheidet sich *Bariumdisulfarseniat*, $Ba_3(AsS_2O_2)_2.6H_2O$, in Form eines farblosen krystallinischen Nd. ab. (LCh. **14**. 161; ChZ. **14**. Rep. 100.) HEFELMANN.

**Berthelot** und **P. Petit**, *Über die verschiedenen Zustände des Graphitkohlenstoffes und die entsprechenden chemischen Derivate.* (An. [6.] **20**. 20—46. — C. **90**. I. 463.) ARENDT.

**Berthelot** und **P. Petit**, *Verbrennungs- und Bildungswärme der Graphit- und Pyrographitoxyde.* (An. [6.] **20**. 46—56. — C. **90**. I. 463.) ARENDT.

**P. Cazeneuve**, *Oxydierende und entfärbende Eigenschaften der Kohle.* A. W. HOFMANN hat bereits vor einer längeren Reihe von Jahren (**74**. 338) einen Fall mitgeteilt, aus welchem die oxydierende Wirkung der Kohle deutlich hervorgeht. Vf. teilt nun eine Reihe ähnlicher Verss. mit. Geglühte und mit HCl behandelte Tierkohle färbt in Berührung mit einer wss. Lg. von $\alpha$-Naphtylamin oder von p-Phenylendiamin ersteres violett, letzteres braun etc. Wahrscheinlich spielt diese oxydierende Wirkung der Tierkohle auch bei der Entfärbung einer Rolle, denn Kohle, die man im N-Strome erhitzt und darin hat erkalten lassen, hat nicht die geringsten entfärbenden Eigenschaften mehr. (Cr. **110**. 788—90. [14/4].) SACHSSE.

**H. N. Warren**, *Wirkung verzögerter Auflösung.* Hängt man einen mit Asbestpapier umwickelten Zinkstab in eine Blei- oder Kupferlsg., so erfolgt die Ausscheidung der Metalle aus der Lsg. sehr langsam und in Form schöner Krystalle; durch einen ebenso umwickelten Magnesiumstab kann man metallisches Zink aus Zinklsg. in Form eines Zinkbaumes ausscheiden. (ChN. **61**. 183. Liverpool.) BODLÄNDER.

**A. Ditte**, *Einwirkung von Salpetersäure auf Aluminium.* Dieselbe ist ähnlich wie die der Schwefelsäure (**90**. I. 794). Das Metall bedeckt sich auch hier in den

ersten Augenblicken mit einer Gasschicht, welche seine Berührung mit der Fl. unterbricht. Eine verd. Lsg. von Salpetersäure scheint auf ein Blättchen von Al zuerst ohne jede Einw., nach einiger Zeit sieht man sich langsam Gasblasen bilden, und das Blättchen verschwindet. Im Vakuum verläuft die Einw. rascher. Das Gas besteht aus Stickstoff und Stickstoffdioxyd, ersterer herrscht vor. Aufserdem findet man noch $H_3N$ in der Fl. Wendet man eine 3%ige Salpetersäure an u. setzt man eine Spur Platinchlorid hinzu, so bedeckt sich das Metall mit einer Schicht schwarzen Platins, l. sich unter kaum wahrnehmbarer Gasentwickelung auf, und in der Fl. findet man beträchtliche Mengen $H_3N$, aufserdem entsteht neutrales Aluminiumnitrat, welches weiter durch die Einw. von Al in basisches Salz verwandelt wird. Erhitzt man Al in einer Lsg. des Nitrats, so erscheinen Blasen von Wasserstoff am Metall, und bei verlängertem Erhitzen tritt ein weifser, körniger Nd. von $2Al_2O_3$. $NO_5$.10HO auf. In der Kälte ist die Rk. langsamer, weil der H ebenfalls schützend auf das Metall wirkt. Das Gleiche ist auch bei der Einw. des Al auf Kupfernitrat der Fall, und die Abscheidung des Cu ist daher sehr langsam in der Kälte, schnell in der Wärme. (Cr. **110**. 782—84. [14/4.*].) SACHSSE.

**H. M. Vernon**, *Die Wirkung von Salzsäure auf Mangandioxyd. Mangantetrachlorid.* PICKERING hatte (LChS. **1879**. 654) die Ansicht ausgesprochen, dafs beim Lösen von $MnO_2$ in HCl in der Kälte nicht der Körper $MnCl_4$, sondern $Mn_2Cl_6$ entsteht, und dies dadurch begründet, dafs, wenn man eine solche Lösung in W. gieſst, sich nur 47% des angewandten $MnO_2$ wieder ausscheiden, dafs aber weit mehr $MnO_2$ sich ausscheidet, wenn die Lsg. mit $MnCl_2$ versetzt worden war. Wäre PICKERING's Anschauung richtig, so müfste sich beim Lösen von $MnO_2$ in HCl immer Chlor entwickeln. Vf. fand aber, dafs bei —26° nur 0,35% des diponiblen Chlors an einen die Lsg. 2 Stunden passierenden Luftstrom abgegeben wurden. Würde sich bei Zers. der Lsg. von $MnCl_4$ intermediär der Körper $Mn_2Cl_6$ bilden, so müfste die Kurve der Chlorentwickelung aus einer solchen Lsg., wenn sie erwärmt wird, Unregelmäfsigkeiten zeigen; sie verläuft aber von der Zus. $Mn_2Cl_4$ bis zu der $MnCl_2$ vollkommen in einer geraden Linie. Beim Eingieſsen einer bei gewöhnlicher Temperatur hergestellten Lsg. von $MnO_2$ in HCl in W. fallen auch nicht weniger, sondern mehr als 50% des angewandten $MnO_2$ wieder aus und um so mehr, wenn die HCl mit Chlor gesättigt war. Dafs die Ggw. von $MnCl_2$ in der Lsg. den Zerfall von $MnCl_4$ verhindert, beruht auf demselben Grunde wie die Thatsache, dafs die Dissociation von $PCl_5$ in einer Atmosphäre von $PCl_3$ geringer ist als sonst. (LChS. [3/4.*]; ChN. **61**. 203. 25/4.) BODLÄNDER.

**Georg Schröder**, *Beiträge zur Kenntnis der Kobalt- und Nickeloxyde.* Das Oxyd des Kobalts, welches durch Fällen einer Co-Lsg. mit unterchlorigsaurem oder unterbromigsaurem Kali erhalten wird, entspricht der Formel $Co_2O_5$ (Bayley). Durch Erhitzen desselben bis zum K. in der Fällungsflüssigkeit oder in W. entstehen Oxyde, welche zwischen $Co_2O_5$ und $Co_2O_3$ liegen und etwa den Formeln $Co_5O_8$ und $Co_{12}O_{19}$ entsprechen. Dieselben Oxydationsstufen erreicht man, wenn die Kobaltlösung erst mit Brom und dann mit Kali versetzt wird. Das Fällen von Kobaltsuperoxyd durch vorheriges Zufügen von Bromwasser zur Lsg. dürfte sich für die quantitative Bestimmung empfehlen, da das entstehende $Co_2O_5$ leichter auszuwaschen ist, wie das schleimige $Co_2O_3$. — Setzt man zuerst Kali und dann Brom zu, so bildet sich $Co_2O_3$. Aus dem Oxyd $Co_2O_5$ und namentlich dem Sesquioxyd läfst sich ein l. Hydrat herstellen. Im grofsen u. ganzen zeigt das Co in allen Oxydulverbindungen ein grofses Bestreben, sich höher zu oxydieren, anders verhält sich das Nickel. Das Oxyd desselben, erhalten durch Fällung einer Ni-Lsg. mit unterchlorigsaurem oder unterbromigsaurem Kali und freiem Kalihydrat ist stets das Sesquioxyd $Ni_2O_3$. Dieselbe Oxydationsstufe wird erreicht, wenn zuerst Brom, dann Kali zur Nickellösung gefügt wird. Geschieht der Zusatz in umgekehrter Reihenfolge, so erhält man ein

Oxyd, das zwischen $Ni_2O_3$ und NiO liegt (H.), $Ni_5O_7$, $Ni_2O_3$ sowohl als $Ni_4O_7$ verlieren beim Erhitzen in Kalilauge und W. Sauerstoff und bilden dann Oxyde von meist unbestimmter Zus.; $Ni_3O_4$ ist dabei das häufigst vorkommende. Die Existenz höherer Oxyd als $Ni_2O_3$, wie z. B. $Ni_3O_5$ und $Ni_4O_7$, ist sehr zu bezweifeln. (Diss. Berlin. [2/10. 89.] Lab. d. Kgl. Bergakademie.) PROSKAUER.

**Edo. Hjelt**, *Über eine graue Modifikation des Zinns.* Verf. beschreibt eine eigentümliche Veränderung des Zinns an Orgelpfeifen, ähnlich wie sie ERDMANN ebenfalls an Orgelpfeifen schon vor langer Zeit (1851) beschrieben hat. Das Metall war in eine graue krystallinische M. verwandelt. (Öfversigt af Finska Vetensk.-Soc. förhandl. **32**. Sep. 1—5.) SACHSSE.

**M. Vèzes**, *Nitrosokaliumplatinchlorid.* Gießt man einen Überschuß von HCl in eine konz. Lsg. von Kaliumplatonitrit, so erhält man eine grüne Lsg., welche bei gelindem Erwärmen reichlich salpetrige Säure entwickelt u. einen gelben, krystallinischen Nd. abscheidet. Derselbe besteht meist aus zwei Körpern, dem gewöhnlichen, in regulären Oktaëdern krystallisierenden $2KCl.PtCl_4$ u. einem zweiten, dem ersteren äußerlich ganz ähnlichen Körper, welcher sich indes u. Mk. durch seine Krystallform und seine Wirkung auf das polarisierte Licht unterscheidet. Seine Zus. läßt sich wahrscheinlich durch $PtCl_3(NO)2KCl$ ausdrücken. (Cr. **110**. 757—58. [8/4.*].) SACHSSE.

**Grimbert** und **Barré**, *Über den Niederschlag, welcher sich beim Lösen von Kupfersulfat in gewöhnlichem Wasser bildet.* Wenn man eine Lsg. von $CuSO_4$ in gewöhnliches W. einträgt, so bildet sich eine Trübung, welche sich schließlich zu einem voluminösen blaugrünen Nd. zusammenballt. Der Nd. ist krystallinisch und nach der Formel $3CuO.CuSO_4 + 4H_2O$ zusammengesetzt, eine Zus., welche auch dem Brochantit zukommt. Wahrscheinlich ist die Bildung des basischen Kupfersulfats durch die Ggw. von Calciumdicarbonat verursacht; um solche Ndd. in hartem W. zu vermeiden, empfiehlt sich ein Zusatz von Weinsäure. (JPCh. [5.] **21**. 414 bis 15. 15/4.) PROSKAUER.

**G. H. Bailey** u. **W. P. Hopkins**, *Verhalten der beständigeren Oxyde bei hohen Temperaturen.* (JCh. **57**. 269—72. — C. **90**. I. 669.) ARENDT.

**S. E. Linder** und **Harold Picton**, *Über die Hydrosulfide.* Nach den Anschauungen der Vff. bilden die Sulfide der Schwermetalle mit $H_2S$ Verbindungen. Wird Kupfer mit $H_2S$ behandelt, so bildet sich die Verb. $7CuS + H_2S$, die sich, in einem verschlossenen Gefäß unter W. aufbewahrt, nach einigen Tagen zu einer klaren braunen Fl. löst, ohne ihre Zus. zu verändern. Fügt man eine zur Abstumpfung der freiwerdenden $H_2SO_4$ mit Natriumacetat versetzte Lsg. von Kupfersulfat zu $H_2S$-W., so läßt sich aus der entstehenden Lsg. durch Salmiak eine Verb. $9CuS + H_2S$ fällen. Wird kein Salmiak zugefügt und der Überschuß an $H_2S$ aus der Lsg. durch einen Strom Wasserstoff entfernt, so bildet sich ein Körper der Formel $22CuS + H_2S$. Leitet man durch Schwefelquecksilber, welches in W. suspendiert ist, $H_2S$, so l. sich der Nd., und nach Entfernung des überschüssigen $H_2S$ durch einen Wasserstoffstrom ist das Verhältnis von Hg : S in der Lsg. ein annähernd der Formel $31HgS + H_2S$ entsprechendes. Ist HCl zugegen, so wird nur etwa die halbe Menge $H_2S$ an das HgS gebunden. (LChS. [3/4*.]; ChN. **61**. 200—1. 25/4.) BODLÄNDER.

**E. Péchard**, *Phosphortrimetawolframsäure.* Von den früher (**89**. II. 556) erwähnten Säuren wird die vorstehende näher beschrieben. Dieselbe, von der Zus. $PO_5.12WO_3 + 42HO$, entsteht immer, wenn man ein Gemenge von Wolframsäure und Phosphorsäure in beliebigen Verhältnissen unter 100° zur Trockne eindampft. Ist Phosphorsäure im Überschuß, so giebt das Gemenge, nachdem es mit W. wieder aufgenommen und wieder eingedampft ist, nur die Phosphortrimetawolframsäure, im

entgegengesetzten Falle scheiden sich zuerst Krystalle dieser Säure ab, dann bilden sich zum Schlusse der Verdampfung Krystalle einer anderen Verb., die man leicht durch ihre Form und die Schnelligkeit, mit welcher sie verwittern, unterscheiden kann. Sie bestehen aus Phosphorpentametawolframsäure. Die Trisäure krystallisiert im triklinischen System, ihre glänzenden Krystalle verwittern nicht und sind in A. u. W. l. Durch Säuren werden sie in der Kälte nicht zerstört, in der Wärme wird Wolframsäure abgeschieden. Die Trisäure verbindet sich mit Basen, durch einen Überschuſs von Alkali werden die Salze zu einem neutralen Phosphat und Wolframat zers. Am leichtesten erhält man die Salze mit 1 oder 2 Äq. Base. Fügt man 3 Äq. hinzu, so erhält man beim Eindampfen eine sirupartige Fl., welche schwer von der Mutterlauge zu trennende Krystalle enthält. Vf. beschreibt die Salze der Alkalien, der alkal. Erden und von mehreren schweren Metallen. (Cr. **110**. 754 bis 57. [8/4.*].) SACHSSE.

## Organische Chemie.

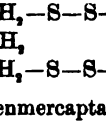
**A. E. Fasnacht** und **C. R. Lindsey**, *Über ein Bleiacetat mit 10 Molekülen Wasser.* An Stelle des Salzes mit 3 Mol. W. krystallisierte zweimal bei starker Kälte Bleiacetat mit 10 Mol. W. Die Krystalle waren bis $^1/_2$ Zoll lang, farblos und durchsichtig; sie wurden schnell trübe und schmolzen bei 22°. D. 1,689. Die sehr schwierig auszuführenden Messungen ergaben rhombisches Krystallsystem $\ddot{a} : \bar{b} : \dot{c} = 0{,}7002 : 1 : 0{,}9125$. (ChN. **61**. 196—97. Clayton. Manchester.) BODLÄNDER.

**Rudolf Benedikt**, *Über Schmidt's Verfahren zur Umwandlung von Ölsäure in feste Fettsäuren.* Nach dem von M. v. SCHMIDT angegebenen Verfahren wird Ölsäure durch Erhitzen mit Chlorzink auf 185°, Kochen mit verd. HCl, Destillation mit überhitztem Wasserdampfe und Abpressen von den flüssigen Fetten in ein festes, für die Kerzenfabrikation verwendbares Prod. verwandelt. Vf. nahm die einzelnen Operationen im Laboratorium vor, von reiner Ölsäure aus Rindertalg ausgehend, und prüfte die erhaltenen Prodd. mit den sogen. quantitativen Reaktionen (Säurezahl, Verseifungszahl, Acetylsäurezahl, Jodzahl etc.). Das Fettgemenge nach Behandlung mit Chlorzink und HCl vor der Destillation bestand danach aus 8% flüssigem Anhydrid, 28% Stearolakton (welches isoliert und analysiert werden konnte und mit dem von GEITEL (**88**. 368) entdeckten Lakton der $\gamma$-Oxystearinsäure übereinstimmt), 17% Oxystearinsäure, 40% Ölsäure und 7% gesättigte Fettsäuren. Das Rohdestillat enthält 13,6% Unverseifbares, 43,3% Ölsäure und Isoölsäure, 31,0% Stearolakton u. 12,1% gesättigte Fettsäuren. Bei der Destillation zerfällt also das flüssige Oxystearinsäureanhydrid, und die gewöhnliche Oxystearinsäure wird in Isoölsäure und Ölsäure zerlegt. Die nach dem Abpressen der flüssigen Bestandteile gewonnene Kerzenmasse enthält 75,8% Stearolakton, 15,7% Isoölsäure und 8,5% gesättigte Fettsäuren.

Durch die Einw. von Zinkchlorid auf Ölsäure bilden sich vermutlich zwei isomere Chlorzinkadditionsprodukte, die beim Kochen mit HCl in Oxystearinsäuren u. Chlorzink zerfallen. Die eine Oxystearinsäure, die sofort das Lakton bildet, ist $\gamma$-Oxystearinsäure, woraus sich ergiebt, daſs sich die doppelte Bindung in der Ölsäure am $\gamma$-Kohlenstoff befindet, und daſs der Ölsäure die Formel $CH_3(CH_2)_{12}.CH : CH.CH_2.COOH$ zukommt. Die zweite Oxystearinsäure ist $\beta$-Oxysäure, die, wie SAYTZEFF angegeben hat, bei der Destillation Ölsäure und die feste Isoölsäure liefert. Die „gesättigten Fettsäuren" sind vielleicht Dicarbonsäuren mit ringförmiger Bindung eines Teiles ihrer Kohlenstoffatome. (MCh. **11**. 71—83. [6/3*.].) BODLÄNDER.

**L. Niemilowicz**, *Glycerinbromal (Tribrompropionsäurealdehyd) und Tribrompropionsäure.* Versetzt man Glycerin, das in der 50fachen Menge konz. $H_2SO_4$ auf-

gelöst ist, bei 125° mit HBr vom D. 1,49, so scheidet sich ein Öl aus, das bei Destillation mit Wasserdampf in drei Körper zerlegt werden kann. Der eine geht in die Vorlage über, ist flüssig, in W. unl. und ist ein polymeres flüssiges Dibromäthylen, der andere geht ebenfalls über, bildet mit W. ein Hydrat, ist darin l. und ist Glycerinbromal; der dritte bleibt in der Retorte zurück und ist Tribrompropionsäure. Das Glycerinbromal hat die Zus. $C_3H_3Br_3O + 2H_2O$; es krystallisiert in Tafeln, Würfeln oder Nadeln, hat F. 61,5°, ist wl. in W. und A., ll. in Ä. und verd. Säuren, giebt mit $HNO_3$ dieselbe Tribrompropionsäure, die den Destillationsrückstand des ersten Rohprod. bildet, reduziert ammoniakalische Silberlsg. in der Kälte, färbt Fuchsinschwefligsäure, reduziert nicht Kupferlsg. und tritt mit Phenylhydrazin zu einer leicht zersetzlichen Verb. zusammen. Bei Behandlung mit Kalilauge entsteht Ameisensäure, HBr, ein sich an Luft und Licht polymerisierender Körper $CH_2:CBr_2$ und eine geringe Menge einer leicht flüchtigen Verb., die vielleicht Acetylenbromid ist. Der Körper $CH_2:CBr_2$ hat K. 86° und geht leicht in die bei der Destillation des ersten Reaktionsprod. auftretende polymere Verb. über. Demnach kommt dem Glycerinbromal die Formel $CH_2Br.CBr_2.CHO + 2H_2O$ zu, es ist also $\alpha\alpha\beta$-Tribrompropionaldehyd. Die Tribrompropionsäure bildet ein Natriumsalz mit 2 W. und ein wasserfreies Ferrisalz. Vf. nimmt an, daſs bei Behandlung von Glycerin mit $H_2SO_4$ erst der Ester $CH_2(SO_4H).CH(SO_4H).CH_2(SO_4H)$ entsteht, der dann in die Verb. $CH_2Br.CBr(SO_4H).CH_2(SO_4H)$ und darauf in den Körper $CH_2Br.CBr_2.CHBr(SO_4H)$ übergeht. In der durch Zufügung von HBr wasserhaltig gewordenen $H_2SO_4$ bildet letztere Verb. erst $CH_2Br.CBr_2.CHBrOH$ und darauf $CH_2Br.CBr_2.COH$. Das Glycerinbromal geht auf Zusatz von mehr HBr in die Tribrompropionsäure über, zum Teil zers. es sich unter Bild. des flüssigen polymeren Dibromäthylens. Wenn es gelingt, letztere Zers. zu verhindern, so wird es auf diesem Wege möglich sein, zu einer quantitativen Glycerinbestimmung zu gelangen. (MCh. 11. 87—99. [20/3.*]. Wien. Lab. d. Milit.-San.-Comités.) BODLÄNDER.

**L. Hagelberg**, *Über Schwefelcyan- u. Selencyanverbindungen der Kohlenwasserstoffe aus der Reihe $C_nH_{2n}$. Trimethylenrhodanid*, $(CH_2)_3(SCN)_2$, aus Trimethylenbromid und Rhodankalium (1 Mol. : 2 Mol.) in alkoh. Lsg., F. 23°. *Ditrimethylentetrasulfid*,  , entsteht aus dem vorigen u. alkoh. Kalilauge neben Cyankalium, F. 71°. Es gelang nicht, mit $CH_2J$ und $C_2H_4Br_2$, in dem das Tetrasulfid ll. ist, die Sulfinverb. zu erhalten; das Tetrasulfid kann man auch aus Trimethylenmercaptan durch Brom oder Salpetersäure gewinnen. Die *Trimethylensulfosäure*, $(CH_2)_3(HSO_3)_2$, aus dem Rhodanid und konz. Salpetersäure vom Vf. gewonnen, ist bereits von MONARI dargestellt. Trimethylenrhodanid mit Zn u. HCl oder Trimethylenbromid und Kaliumsulfhydrat liefern das *Trimethylenmercaptan*, $(CH_2)_3(SH)_2$, K. 169°; seine alkoh. Lsg. fällt Bleisalze gelb, Kupfersalze zeisiggrün, $HgCl_2$ weiſs; mit gelbem HgO vereinigt es sich unter heftiger Erwärmung zu einer grauen M. HJ zers. das Rhodanid zu einem widerlich riechenden Öle unter Freimachen von J und $NH_4J$. Mit Sn und HCl bildet das Rhodanid eine Zinndoppelverbindung von noch nicht aufgeklärter Zus. — 1 Mol. Trimethylenbromid u. 1 Mol. Rhodankalium setzen sich zu Allylsenföl und Trimethylenrhodanid um. — *Propylenrhodanid*, $CH_2.CH.SCN.CH_2.SCN$, ein nicht unzers. destillierbares Öl, *Dipropylentetrasulfid*, wie das Ditrimethylentetrasulfid erhalten (Analyse fehlt); *Propylendisulfosäure* aus dem Rhodanid u. $HNO_3$, *Propylenmercaptan* destilliert im $CO_2$-Strome bei 152°. — *Rhodankalium* u. *Isobutylenbromid* lieferten Persulfocyansäure und Dithiocyansäure. Vf. wollte daher das Rhodanid aus dem Isobutylenmercaptan darstellen; da aber durch Einw. von KSH auf Isobutylenbromid das Mercaptan nicht in genügender Menge entstand, auch ein Vers., dasselbe durch Einleiten von $H_2S$ in sd. Isobutylenbromid zu erhalten, vergeblich war, wollte Vf. es durch Reduktion der

*Isobutylendisulfosäure* gewinnen. Letztere wurde aus Isobutylenbromid und $Na_2S$ zunächst als Na-Salz gewonnen, dieses in das Ba-Salz übergeführt und letzteres mit $K_2SO_4$ zers.; die freie Säure wurde mittels $PCl_5$ in das Chlorid, $C_4H_8(SO_2Cl)_2$, umgewandelt und dieses mit Zn und $H_2SO_4$ reduziert. In der That wurde ein Öl von den Eigenschaften eines Mercaptans erhalten, jedoch in so geringer Ausbeute, dafs weitere Rkk. nicht angestellt werden konnten. — Amylenbromid u. CSNK reagieren wie das Isobutylenbromid.

*Diäthylentetrasulfid*, $(C_2H_4)_2S_4$, aus 1 Mol. $C_2H_4(CNS)_2$ und 2 Mol. KHO, ist identisch mit der FASSBENDER'schen Verb. (**88**. 777), woraus hervorgeht, dafs auch die auf analogem Wege aus den Rhodaniden gewonnenen Tetrasulfide des Ditrimethylens u. Dipropylens die doppelte Formel $(C_3H_6)_2S_4$ besitzen.

*Trimethylenselencyanid*, aus Trimethylenbromid u. KCNSe, F. 51°, $HNO_3$ liefert nicht damit Trimethylendiselenosäure.

*Ditrimethylentetraselenid*, $(C_3H_6)_2Se_4$, F. 54,5°. *Propylenselencyanid*, F. 66°. — KCNSe und Isobutylenbromid lieferten die von VERNEUIL dargestellten Verbindung $C_5H_8Se_4K + H_2O$; *Diäthylentetraselenid*, $(C_2H_4)_2S_4$, aus Äthylenselencyanid u. alkoh. Kalilauge, F. 130.5°, liefert mit $HNO_3$ u. HCl unter Se-Abscheidung wahrscheinlich $(CH_2)_4Se_4Cl_8$. (Diss. Berlin. [22/2.]; B. **23**. 1083—92. 28/4. [12/4.] I. Chem. Lab.) PROSK.

**C. Loring Jackson** und **George Dunning Moore**, *Über die Wirkung von Natriumacetessigester auf Tribromdinitrobenzol.* Analog wie Natriummalonsäureester (**90**. I. 675) wirkt auch Natriumacetessigester auf Tribromdinitrobenzol, indem ein Atom Brom durch das Acetessigsäureradikal, $CH_3.CO.CH.CO_2.C_2H_5$, ein zweites durch Wasserstoff und das dritte gar nicht ersetzt wird. Der entstehende Körper ist das Natriumsalz des *Bromdinitrophenylacetessigesters* und hat die Formel $C_6H_2Br(NO_2)_2CH_3.CO.CNa.CO_2.C_2H_5$. Der Ester selbst hat F. 96° und besitzt stark saure Eigenschaften. Das Natriumsalz ist von roter Farbe und l. in W. Durch Erhitzen mit $H_2SO_4$, D. 1,44, entsteht nur das *Bromdinitrobenzylmethylketon*, $C_6H_2Br(NO_2)_2CH_2.CO.CH_3$, und nicht die entsprechende Essigsäure. Das Keton hat schwächer saure Eigenschaften als der Acetessigester, und seine in A. mit purpurroter Farbe l. Natriumverb. wird durch W. fast völlig zers. Das Brom des Ketons kann leicht durch den Anilinrest, $C_6H_5NH$, ersetzt werden; das entstehende *Anilidodinitrobenzylmethylketon*, F. 131°, hat noch schwach saure Eigenschaften und bildet ein in A. mit brauner Farbe l., durch W. zersetzliches Natriumsalz der Formel $C_6H_2(C_6H_5.NH)(NO_2)_2CH.Na.CO.CH_3$. Mit Phenylhydrazin tritt das Keton zu dem bei 140° schm. Hydrazon, $C_6H_2(C_6H_5.NH)(NO_2)_2CH_2C(N_2H.C_6H_5)CH_3$, zusammen.

Dafs diese Ketone stärker saure Eigenschaften zeigen als das Desoxybenzoin, $C_6H_5CO.CH_2.C_6H_5$, dessen Metallverbb. nach VICTOR MEYER (**88**. 747) nicht isoliert werden können, läfst sich ebensowohl auf die Ggw. der beiden Nitrogruppen als darauf zurückführen, dafs die Acetylgruppe nach CLAISEN und EHRHARDT (**89**. II. 28) einen gröfseren Einfluſs auf den sauren Charakter hat, als die im Desoxybenzoin enthaltene Benzoylgruppe. (AmCh. **12**. 164—81. Howard-College.) BODLÄNDER.

**Oscar Poppe**, *Zur Darstellung der substituierten Malonsäuren.* Siehe „m-Xylylmalonsäure" und „Zur Bildung der Dibenzylderivate durch Kondensation" **90**. I. 471—72. (Diss. Berlin. [8/3.] Lab. von Dr. KÜHN.) PROSKAUER.

**Adalbert Rössing**, *Beiträge zur Kenntnis der zwischen den Ketonsäuren und Sulfoncarbonsäuren bestehenden Analogien.* Den drei Arten der Ketonsäuren: $R.CO.CO_2H$, $R.CO.CH_2.CO_2H$ und $R.CO.(CH_2)_nCO_2H$ entsprechen die Sulfoncarbonsäuren $R.SO_2.CO_2H$, $R.SO_2.CH_2.CO_2H$ und $R.SO_2(CH_2)_nCO_2H$, welche letztere sich ebenfalls in den Aldehyden, resp. Ketonen entsprechende Sulfinsäuren oder Sulfone und Kohlensäure zerlegen lassen (R. OTTO, B. **18**. 154). Wie bei den Ketonsäuren findet man auch bei den Sulfoncarbonsäuren, dafs die der ersten und letzten Formel

am wenigsten, die der zweiten ($\beta$-Sulfoncarbonsäuren) am leichtesten der Sulfonspaltung zugänglich sind. Die Widerstandsfähigkeit, z. B. der $\beta$-Sulfoncarbonsäure $R.SO_2.CH_2.CO_2H$, gegen Wärme und Alkalien wächst mit dem Eintritte von Radikalen in die mit dem Carboxyl verbundene Methylengruppe. Durch Halogene erleiden die Phenylsulfonessigsäure, $C_6H_5SO_2CH_2.CO_2H$, die p-Tolylsulfonessigsäure, $C_6H_4(CH_3)SO_2.CH_2.CO_2H$, und die $\alpha$-Phenylsulfonpropionsäure, $C_6H_5.SO_2.CH(CH_3).CO_2H$, analog der Acetessigsäure, eine Sulfonspaltung in $CO_2$ und halogenisiertes Sulfon. Ähnliche, bei den entsprechenden Ketonsäuren sich zeigende Verhältnisse findet man bei den $\alpha$- und $\gamma$-Sulfoncarbonsäuren. Zur Feststellung weiterer Analogien der beiden Kategorien von Säuren wählte Vf. zur Unters. die Phenylsulfonessigsäure, welche der Acetessigsäure entspricht, und erhielt folgende Resultate: 1. Die $\beta$-Sulfoncarbonsäuren erleiden keine Säurespaltung (bei Acetessigester findet bekanntlich Ketonspaltung und Säurespaltung statt). 2. Das Metallatom des Natriumphenylsulfonessigesters läßt sich durch Säurereste nicht substituieren. Substituierte Ester, welche Acetyl- und Sulfongruppe an demselben Kohlenstoffatome enthalten, sind auch nicht durch Einw. von benzolsulfinsaurem Natrium auf Mono- und Dichloracetessigester zu erhalten. Die Umsetzung von Monochloracetessigester und benzolsulfinsaurem Salze war unter gleichzeitiger Mitwirkung von W. unter Abspaltung von Acetyl als Essigsäure und unter Bild. von Phenylsulfonessigester vor sich gegangen:

$$C_6H_5SO_2Na + CH_3COCHCl.CO_2.C_2H_5 + H_2O = C_6H_5SO_2.CH_2.CO_2.C_2H_5 + CH_3.CO_2H + NaCl.$$

3. Durch Einw. von Jod auf Natriumphenylsulfonessigester bei Anwesenheit von W. in alkoh. Lsg. entsteht nicht ein diphenylsulfonierter Bernsteinsäureester, sondern nur Jodmethylphenylsulfon, $C_6H_5SO_2CH_2J$ (F. 65°, Tafeln). Die Bild. von mono- und diphenylsulfonierter Bernsteinsäure läßt sich auch nicht durch Einw. von benzolsulfinsaurem Salze auf Mono- und Dibrombernsteinsäure erreichen. Gleichungen:

$$C_6H_5SO_2.CHNa.CO_2.C_2H_5 + J_2 + H_2O = C_6H_5.SO_2.CH_2J + NaJ + CO_2 + C_2H_5OH$$

und:

$$2C_6H_5SO_2Na + NaOCO—CHBr—CHBr—CO_2Na + H_2O = C_6H_5SO_2.CH_2—CH_2—SO_2.C_6H_5 + 2NaBr + 2NaHCO_3$$

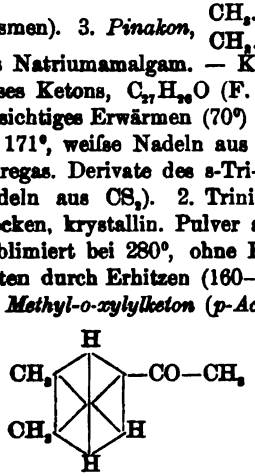
(Sulfonspaltung aus primär vermutlich entstehender diphenylsulfonierter Bernsteinsäure.) 4. Chloroxalsäureester wirkt auf benzolsulfinsaures Natrium fast ausschließlich unter Bild. von Kohlensäure, Benzoldisulfoxyd und Oxalsäurediäthylester ein; daneben entsteht etwas Phenylsulfonketonsäureester. 5. Durch salpetrige Säure entsteht aus Phenylsulfonessigsäure unter Abspaltung von $CO_2$ und Oxydation der Methylengruppe die Verb. $(C_6H_5SO_2)_2NHO$ (F. 98—99° ohne Zers., gelbe Blätter aus A.), welche keine sauren Eigenschaften besitzt, keine Hydroxylgruppe enthält u. von der von Königs (B. **11**. 615) aus Benzolsulfinsäure und salpetriger Säure erhaltenen Dibenzsulfhydroxamsäure, $(C_6H_5SO_2)_2N.OH$ (F. 109° unter Zers.) auch durch den F. und sonstiges Verhalten verschieden ist. 6. Konz. Salpetersäure erzeugt aus Phenylsulfonessigsäure *Phenylnitrososulfon*, $C_6H_5SO_2NO$ (F. 156—157°, weiße Nadeln aus sd. A., unl. in W.) unter Abspaltung von $CO_2$ und Oxydation der Methylengruppe. (Jpr. [2.] **41**. 369—96. 27/3. Braunschweig. Chem. Lab. d. techn. Hochsch.) Wachr.

**C. Böttinger**, *Über Dipyrogallopropionsäure*. Dipyrogallopropionsäure (H. II. 1318) l. sich wie Pyrogallolbenzeïn (**90**. I. 821) in Alkali mit kornblumblauer Farbe u. nimmt wie dieses höchstens vier Acetylgruppen auf. Zn u. Essigsäure reduziert die rote Säurelsg. zu einem sich farblos lösenden Hydroprod., welches durch den Sauerstoff der Luft wieder oxydiert wird. Dieses Reduktionsprod. hält Vf. jetzt für die eigentliche Dipyrogallopropionsäure. (B. **23**. 1093. 28/4. [18/4.] Worms.) Wagner.

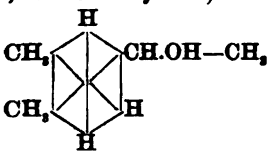
**Adam Claus**, LV. *Zur Kenntnis der gemischten fettaromatischen Ketone und*

*ihrer Oxydation durch Kaliumpermanganat.* Aus einer Reihe vom Vf. und seinen Schülern ausgeführter Verss. ergiebt sich, daſs die gemischten fett-aromatischen Ketone, welche in Orthostellung zur Ketonbind. am Benzolkern einen Alkylrest angelagert enthalten, unter geeigneten Umständen (verdünnte Lsg., Kälte) zu $\alpha$-Ketoncarbonsäuren oxydiert werden, und kommt es hierbei weder auf die Zahl der Kohlenstoffatome des fetten Ketonalkylrestes, noch darauf an, ob der letztere primärer oder sekundärer Natur ist. Derartig oxydierbare aromatische Methylketone liefern keine Kondensationsprodd., während jene, welche eine direkte Oxydation zu Ketoncarbonsäuren **nicht** gestatten, leicht einer Kondensation anheimfallen; für letztere Kondensationsvorgänge müssen jedoch noch andere noch nicht erkannte Umstände als wesentlich in Betracht gezogen werden. Von den Derivaten des Acetophenons (nicht zu Glyoxylsäure oxydierbar, B. **19**. 230), welche einen Alkylrest in o-Stellung zur Ketonbindung **nicht** enthalten, untersuchte Vf., resp. dessen Schüler, folgende: I. *Methyltolylketon* (*p-Acetotoluon*) (nach H. RIEDEL):

(K. 222°, $D_{18}$. 1,013, farbl. stark lichtbrechende Fl., Nitrobenzol ähnlich riechend), erhalten aus Toluol- und Acetylchlorid mittels Aluminiumchlorid. Dieses Keton liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure, Chromsäure, Permanganat **nur** Terephtalsäure und p-Toluylsäure, nicht aber p-Tolylglyoxylsäure. Das gleiche Resultat wurde bei der Oxydation des Dibromderivates $CH_3.C_6H_4.CO.CHBr_2$ (F. 97°, farblose Blättchen) erhalten. Alkohol. Kalilsg. verwandelt das Dibromid unter Bromentziehung in *Tolylketonaldehyd*, $CH_3.C_6H_4.CO.CHO$ (F. 170°, farblose Nadeln), wahrscheinlich ein Polymerisationsprod. Weitere Derivate des Methyltolylketons: 1. *Acetoxim*, $CH_3.C_6H_4.(C.NOH).CH_3$ (F. 88°, farblose bis gelbl. Tafeln aus A.). 2. *Phenylhydrazid*, $CH_3.C_6H_4(C.N_2HC_6H_5).CH_3$ (F. 95°, farblose Prismen). 3. *Pinakon*, $\begin{matrix}CH_3.C_6H_4.COH.CH_3\\CH_3.C_6H_4.COH.CH_3\end{matrix}$ (F. 90°, hexagonale Tafeln aus A.) mittels Natriumamalgam. — Kondensationsprodukte des Methyl-p-tolylketons: 1. *Phoron* dieses Ketons, $C_{27}H_{30}O$ (F. 168°, farblose Nadeln, unl. in W., ll. in A. etc.), durch vorsichtiges Erwärmen (70°) mit engl. Schwefelsäure. 4. *s-Tritolylbenzol*, $C_6H_3(C_7H_7)_3$ (F. 171°, weiſse Nadeln aus Chlf., Blättchen aus A.), erhalten durch trockenes Salzsäuregas. Derivate des s-Tri-p-tolylbenzols: 1. Tribromverb. $C_{27}H_{21}Br_3$ (F. 212°, farbl. Nadeln aus $CS_2$). 2. Trinitroverb. $C_{27}H_{21}(NO_2)_3$ (F. über 160° unter Zers., gelbe Flocken, krystallin. Pulver aus A. etc.). 3. *Benzoltribenzoësäure*, $C_6H_3(C_6H_4.CO_2H)_3$ (sublimiert bei 280°, ohne F., schwach gelbes Pulver), eine dreibasische Säure, erhalten durch Erhitzen (160—180°) des Tritolylbenzols mit verd. Salpetersäure (D. 1,1). II. *Methyl-o-xylylketon* (*p-Aceto-o-xylon*) (nach O. CLAUSSEN):



(K. 243°, farblose, stark lichtbrechende Fl., ll. in A. etc., unl. in W.), erhalten aus o-Xylol und Acetylchlorid mittels $Al_2Cl_6$. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wird **keine** o-Xylyl-p-glyoxylsäure erhalten, dagegen entsteht hierbei m-p-Dimethylbenzoësäure (p-Xylylsäure), $C_9H_{10}O_2$ (F. 163°). Derivate: 1. *Methyl-o-xylylketoxim* (F. 89—90°, farblose Nadeln). 2. *Methyl-o-xylylketophenylhydrazid* (F. 113°, farblose Krystalle). 3. *o-Xylylmethylcarbinol*:

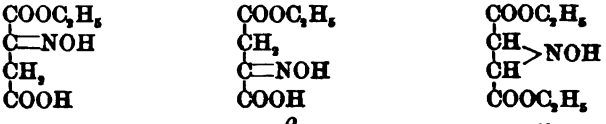


(K. 255—260°, kaum gelbl. Öl), durch Red. mittels Zinkstaub in alkohol. Kalilsg. Als Kondensationsprod. wurde mittels trockenen Salzsäuregases aus Methyl-o-xylyl-p-keton der dem Mesityloxyd entsprechende, aus 2 Mol. Keton durch Austritt von 1 Mol. W. sich ableitende Körper $C_{20}H_{22}O$ (F. 113°, schwach gelbliche Nadeln) erhalten; einmal entstand auch ein Körper (F. 173°, farb-

lose Nadeln), dessen Zus. ebenfalls nicht einem Trixylylbenzol entsprach. Schliefslich erwähnt Vf., dafs ein drittes aromatisches Keton, das *o-Cymylmethylketon*, $(CH_3)(C_8H_7)C_6H_3$—CO—$CH_3$ (K. 256—260°, Fl. aus o-Cymol), welches von den am Benzolkerne angelagerten Seitenketten **keine** in o-Stellung zu der Ketonstellung enthält, sich unter keinen Umständen durch Permanganat zu der Ketoncarbonsäure oxydieren läfst. Als Oxydationsprodd. entstanden hierbei: o-Cymylcarbonsäure und die (4)-Methylisophtalsäure. (Forts. folgt.) (Jpr. [2.] **41**. 396—414. 27/3. Freib. i. B. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

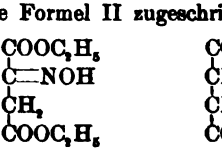
**Th. Kröber**, *Über einige Derivate des o- und p-Tolubenzylamins*. o-Toluidin führte Vf. auf LADENBURG's Veranlassung nach CAHN's Angabe in o-Tolunitril über und reduzierte dieses mit Na und A. zu o-Tolubenzylamin, in analoger Weise wurde die p-Verbindung erhalten. Die Darstellung der Derivate erfolgte nach den bekannten Methoden. o-Tolubenzylamin, $C_6H_4.CH_3.CH_2NH_2$, K. 199½° (C.), $C_6H_4(CH_3)CH_2NH.CO.C_6H_5$, Nadeln aus A., F. 88°, nl. in W.; $CS(C_6H_4[CH_3]CH_2NH)_2$, Blättchen aus verd. A., F. 186—187°; $C_6H_4(CH_3)CH_2.NH.N_2C_6H_5$ (vergl. HOLM **33**. 789), Nadeln aus A., F. 85°, nl. in k. u. h. W., wl. in verd. A., ll. in Ä. u. Chlf.; o-Tolubenzylalkohol, $C_6H_4(CH_3)CH_2OH$ (H. II. 672) F. 31°, ll. in Ä., Chlf., A. u. in h. W.; o-Toluylaldehyd, Öl, K. 198—200°; o-Methylzimmtsäure, $C_6H_4(CH_3)CH{:}CH.COOH$ (nach PERKIN aus dem Aldehyd), Nadeln aus Bzl., F. 169°; p-Tolunitril (H. II. 862), F. 29,5°, Nadeln aus A., K. 215°; p-Tolubenzylamin (H. II. 366); Pikrat, $C_{14}H_{14}O_7N_4$, Krystalle aus h. W., F. 194—199° u. Zers.; Hg-Salz, Säulen aus W., F. 203°; $C_6H_4(CH_3).CH_2.NH.CO.C_6H_5$, Nadeln aus A., F. 125°, ll. in Ä., nl. in W., $CO<\begin{matrix}NH_2\\NH.CH_2.C_6H_4.CH_3\end{matrix}$, Blättchen aus verd. A., F. 166°; $CS(NH.CH.C_6H_4CH_3)_2$, Blättchen aus A., F. 124—125°; $C_6H_4(CH_3).CH_2NH.N_2C_6H_5$, Blättchen, F. 60—61°, l. in Lg., A. u. Ä.; p-Tolubenzylacetamid (H. II), wird einfacher aus der Base mit Acetylchlorid erhalten; p-Methylzimmtsäure, $C_6H_4(CH_3).CH{:}CH.COOH$, Nadeln aus Bzl., F. 197°, zll. in W., sonst ll., zur Reinigung dient das Ca-Salz; Hydro-p-methylzimmtsäure, $C_6H_4(CH_3)CH_2.CH_2.COOH$, Blättchen aus h. W., F. 120°; p-Methylzimmtsäuredibromid, $CH_3.C_6H_4.CHBr.CHBr$, Nadeln aus h. Lg., F. 183°. (B. **23**. 1026—34. 28/4. [9/4].) WAGNER.

**Arnoldo Piutti**, *Über die Oximidobernsteinsäureäther*. Die Theorie erfordert die Existenz dreier Monoäthyloximidobernsteinsäureäther:



*α*. *β*. *γ*.

*α* ist von EBERT (**85**. 675) aus Dinitrosuccinylbernsteinsäureäther dargestellt worden, F. 110°. *β* ist noch unbekannt, *γ* ist vom Vf. aus dem Oxim des Oxalessigäthers durch Behandeln mit Natriumäthylat erhalten worden (**88**. 1460, F. 54,6 bis 54,8°). Die Konstitution von *α* und von *γ* (bildet inaktives Asparagin) ist festgestellt. Es mufs also entweder dem Oxim des Oxalessigäthers statt der Formel I die Formel II zugeschrieben werden:



I II

oder es wird durch die Einw. von Natriumäthylat die doppelte Bindung des N in zwei einfache Bindungen verwandelt. Durch weitere Verss. ist nun klargelegt, dafs das Äthylderivat des *α*-Monoäthyloximidobernsteinsäureäthers mit dem Oxim des Oxalessigäthers identisch ist, und dafs durch Natriumäthylat das *α*-Produkt in

las $\gamma$-übergeführt wird. (ACF. **11**. 161—68. März. 7. Dezember 89. Neapel. Jniv.) LE BLANC.

**Christoph Schmidt**, *Zur Geschichte der Gewinnung primärer Amine und über lie Darstellung einiger neuer Amine mittels Phtalimidkalium.* Der Inhalt der Arbeit st bereits in dem Referate (**90**. I. 264): „Einw. von Phtalimidkalium auf einige sauerstoffhaltige Halogenverbindungen", mitgeteilt. (Diss. Berlin. [15/4.] I. Chem. Univ.-Laboratorium.) PROSKAUER.

**Julius Stieglitz**, *Über die Kondensation der Säureamide und analoger Körper durch Abspaltung von Ammoniak oder dessen Derivaten.* Die Arbeit ist identisch mit der **90**. I. 270 referierten: „Über das Verhalten der Amidoxime gegen Diazobenzolverbindungen". (Diss. Berlin. [14/12. 89.] I. Chem. Lab.) PROSKAUER.

**Paul Hochheim**, *Beitrag zur Kenntnis der Amidoxime.* Das *Anisylnitril*, $C_7H_7OCN$, wurde aus Kupfercyanid u. Diazoanisylchloridlösung (aus Anisidin, $NaNO_2$ u. HCl gebildet) neben einem anderen bei 115° schm. Körper erhalten, sd. bei 255—256° u. vereinigt sich mit Hydroxylamin zu *Anisylamidoxim*, F. 122°, $C_7H_7O{<}^{NOH}_{NH_2}$; letzteres färbt sich mit $Fe_2Cl_6$ in wss. Lösung blutrot, giebt mit FEHLING'scher Lösung ein schmutzig grünes Cu-Salz und reduziert ammoniakalische Silberlösung; sein Chlorhydrat schm. bei 168°, sein $PtCl_4$-Salz bei 196°, sein Cu-Salz, $C_7H_7O.NH_2.NO.Cu.OH$, bei 212°. Mit Essigsäureanhydrid entstand nicht das erwartete Anisylacetylamidoxim, sondern das *Anisylazoximäthenyl*, $C_7H_7O{<}^{NO}_{N}{>}C.CH_3$, F. 116°. Acetylchlorid liefert dieselbe Verb., welche mit Brom das *Monobromanisylazoximäthenyl*, F. 75°, u. das entsprechende *Dibromderivat*, F. 110°, giebt. — Anisylamidoxim u. Bernsteinsäureanhydrid führten zur *Anisylazoximpropenyl-ω-carbonsäure*, $C_7H_7O.C{<}^{N.O}_{N}{>}C.CH_2.CH_2.COOH + H_2O$, dasselbe erweicht bei 128°, schm. bei 131°. Das Pb-Salz wurde analysiert. *Chloralanisylamidoxim*, $C_7H_7O.C(NOH)(NH_2).C_2Cl_3HO$, durch Erhitzen der Komponenten, F. 139°. — Chlorkohlensäureäthyläther und Anisylamidoxim führten zum *Anisylimidoximcarbonyl*, $C_7H_7O.C{<}^{NO}_{NH}{>}CO$, F. 195°; beim Kochen des Amidoxims mit $CS_2$ wurde die entsprechende Schwefelverb. $C_7H_7O.C{<}^{NO}_{NH}{>}CS$, F. 125° bis 126°, gewonnen. — *Anisyluramidoxim*, $C_7H_7O.C(NOH)(NHCONH_2)$, aus salzsaurem Anisylamidoxim und KCNO, F. 136° unter Zers., das Chlorhydrat schm. bei 112°. — *Anisylphenyluramidoxim*, $C_7H_7O.C(NOH)(NH.CONH.C_6H_5)$, mittels Carbanil dargestellt, F. 136°, geht mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhitzt in das Anisylazoximäthenyl über, mit Eisessig liefert es Diphenylharnstoff u. Anisylamidoxim. — Phenylsenföl vereinigt sich mit Anisylamidoxim zu einer Verb. von der Formel $C_{15}H_{13}N_3SO$, welche als Anisylphenylthiouramidoxim, $C_7H_7O.C(NOH)(NH.CS.NH.C_6H_5) - H_2O$ aufzufassen ist; Vf. nennt sie vorläufig *Anhydroanisylphenylthiouramidoxim;* durch Entschwefelung mit HgO gelang es nur, Diphenylharnstoff nachzuweisen; konz. $HNO_3$ nitriert die Anhydroverb. zu einem bei 206° schm. Dinitroderivat. (Diss. Berlin. [15/3.] I. Chem. Univ.-Lab.) PROSKAUER.

**A. Bertram**, *Beitrag zur Kenntnis des Monophenylthioharnstoffes und des Imidocarbaminthiosäureesters.* Bei Einw. von Jodmethyl auf den Monophenylthioharnstoff wurde das bei 147° schm. jodwasserstoffsaure Salz einer als *Imidophenylcarbaminthiosäuremethylester* bezeichneten Base von der Zus. $C_8H_{10}N_2S.HJ$ erhalten; aus dem Salze gewinnt man die Base durch Zers. mit Sodalsg. u. Ausschütteln mit Ä.; F. 71°; ihre beiden Sulfate, $2(C_8H_{10}N_2S) + H_2SO_4$ u. $C_8H_{10}N_2S + H_2SO_4$, schm. beide bei 171°, das Nitrat bei 113°, das Acetat bei 115°, das Pikrat bei 175°, das $PtCl_4$-Doppelsalz

bei 184°. Um die Konstitution der Base zu ergründen, wurden folgende Operationen ausgeführt: Bei der trockenen Destillation spaltete sich Anilin u. Merkaptan neben anderen, nicht näher charakterisierbaren Prodd. ab. Mit $CS_2$ auf 140—150° erhitzt, bildete sich Anilin, Rhodanwasserstoffsäure, Phenylsenföl; verd. $H_2SO_4$ bei 160° liefert mit der Base *Phenylcarbaminthiosäuremethylester*, $CH_3SC{<}^{O}_{NH.C_6H_5}$, F. 84—85°, woraus hervorgeht, daſs die Base Imidophenylcarbaminthio[säure]methyl[ester] von der Konstitution $CH_3SC{<}^{NH}_{NH.C_6H_5}$ ist. Mit Jodmethyl bildet dieselbe ein Additionsprod. $C_9H_{12}N_2S.HJ$, F. 184°, aus dem mit Natriumcarbonatlsg. eine *neue Base*, $C_9H_{12}N_2S$, als Öl freigemacht wurde, das Pikrat schm. bei 139°, mit $CS_2$ lieferte letztere CNSH, Merkaptan und Phenylsenföl neben einem bei 84° schm. Körper. Durch verd. $H_2SO_4$ bei 160° wurde der bei 54° schm. *Methylphenylcarbaminthiosäuremethylester*, $SCH_3.C{<}^{O}_{NCH_3.C_6H_5}$, abgespalten, die Base ist demnach *Imidomethylphenylcarbaminthiosäuremethylester*, $CH_3SC{<}^{NH}_{N.CH_3.C_6H_5}$. Als auf letzteren Jodmethyl einwirkte, entstand das Salz $C_{10}H_{14}N_2S.HJ$, aus dem der bei 0° noch nicht erstarrende *Methylimidomethylphenylcarbaminthiosäuremethylester*, $CH_3SC{<}^{NCH_3}_{NCH_3C_6H_5}$, freigemacht wurde; sein Jodhydrat schm. bei 184°, das Pikrat bei 126° und das Platinsalz bei 174°. Diese neue Base, $C_{10}H_{14}N_2S$, setzt sich mit $CS_2$ bei 160° zu Phenylsenföl und *Methylphenyldithiocarbaminsäuremethylester*, F. 88°, $CH_3.SC{<}^{S}_{NCH_3.C_6H_5} = C_9H_{11}NS_2$ um; $H_2SO_4$ liefert mit der Base wieder das bei 54° schm. Methylphenylcarbaminthiomethyl.

Methyl-s-diphenylthioharnstoff und Jodmethyl vereinigen sich zum Jodhydrat, $C_{15}H_{16}N_2S.HJ$, aus dem sich die freie Base herstellen lieſs, welche mit $CS_2$ das bei 88° schm. Methylphenyldithiocarbaminsäuremethyl bildete; mithin ist die Verbindung $C_{15}H_{16}N_2S = CH_3.SC{<}^{NC_6H_5}_{NCH_3.C_6H_5}$.

Ebenso wie mit Jodmethyl wurden aus dem Monophenylthioharnstoff auch mit Jodäthyl die entsprechenden Verbindungen erhalten: *Imidophenylcarbaminthioäthyl*, $C_2H_5SC{<}^{NH}_{NHC_6H_5}$, ein Öl, sein Jodhydrat schm. bei 103°, das Pikrat bei 196°; Jodäthyl vereinigt sich damit zu *Imidoäthylphenylcarbaminthioäthyl*, $C_{11}H_{16}N_2S$ oder $C_2H_5SC{<}^{NH}_{NC_2H_5.C_6H_5}$; sein Pikrat schm. bei 170°. Wird letzteres in trockenem Zustande mit Jodäthyl erhitzt, so bildet sich *Äthylimidoäthylphenylcarbaminthioäthyl*, $C_{13}H_{20}N_2S_2 = C_2H_5SC{<}^{NC_2H_5}_{NC_2H_5.C_6H_5}$, das bei 273° fast unzers. destilliert, das Pikrat schm. bei 96°, das Pt-Salz bei 135°.

Einw. von $C_2H_4Br_2$ auf Monophenylthioharnstoff lieferte die Verb. $C_{16}H_{16}N_4S_2$, F. 139°, welche bei höherer Temperatur Äthylenmerkaptan abspaltete. Hieraus ergiebt sich, daſs auch sie als Imidocarbaminsäureester zu betrachten ist. Durch Erhitzen mit $CS_2$ entstand neben Merkaptan, CSNH und Anilin auch noch ein nicht für die Analyse geeigneter Körper. Vielleicht ist obige Base, $C_{16}H_{18}N_4S_2$, *Imidophenylcarbaminthiosäureäthylenester*, ihr Bromid schm. bei 214°, das Chlorid bei 218°, das Pt-Salz bei etwa 150°, das Pikrat bei 196°.

Halogene zerlegen die obigen Ester, oxydieren die Merkaptangruppe zu Sulfonsäure und verwandeln den Rest in Dihalogenharnstoff, welcher weiter in Trihalogenharnstoff übergeht. Letzterer liefert, sich zersetzend, $\alpha$-Trihalogenanilin. Imidophenylcarbaminthiomethyl geht mit Brom in Methylsulfonsäure, Tribromanilin, Tribromphenyl- und Dibromphenylharnstoff über.

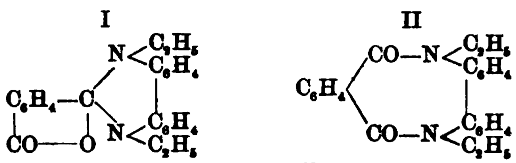
Zum Nachweise von Methylmerkaptan kann man dieses in das wl. Quecksilbermethylmerkaptid überführen, welches mit Quecksilberacetat eine ll. Verb. von der Zus. $2[(C_2H_3O_2)_2Hg] + (CH_3S)_2Hg$ eingeht; letztere zerlegt sich mit $HgCl_2$ in l. Quecksilberacetat und sich ausscheidendes $CH_3SHgCl$. (Diss. Berlin. [12/3.] I. Chem. Univ.-Lab.) PROSKAUER.

**Hugo Schiff** und **A. Vanni**, *Einige Untersuchungen über das Benzidin.* Nach Verss. von A. PIUTTI (Gz. **13**. 542) entstehen durch Kondensation von Phtalsäureanhydrid (1 Mol.) mit primären Aminen (2 Mol.) Phtaleïne. So bildet das symmetrische Diäthylbenzidin *Diäthylbenzidinphtaleïn*:

$$C_6H_4<{}^{CO}_{CO}>O + 2NH(C_2H_5)C_6H_4-C_6H_4NH(C_2H_5) =$$

$$C_6H_4-C<{}^{NH(C_2H_5)C_6H_4-C_6H_4.NH(C_2H_5)}_{NH(C_2H_5)C_6H_4-C_6H_4.NH(C_2H_5)} + H_2O.$$
$$\diagdown COO \diagup$$

Vff. liefsen nun je 1 Mol. Diäthylbenzidin und Phtalsäureanhydrid aufeinander wirken und erhielten einen Körper von der Zusammensetzung $C_{24}H_{22}N_2O_2$, welcher ein Phtaleïnderivat (I) sein könnte. Da derselbe jedoch im Gegensatze zu den Phtaleïnen und analog den Amiden durch verd. KOH beim Erwärmen gespalten wird, so kommt ihm wohl eine andere Formel zu (II):



Phtalyldiäthylbenzidin.

Das *Phtalyldiäthylbenzidin* bildet kleine, gelbliche Krystalle, die bei 250° unter Zers. schm., kl. in W., Ä., Chlf., wl. in k. Ä., fast unl. in der Kälte in Säuren u. ätzenden Alkalien. Läfst man dasselbe mit alkoh. Kali einige Zeit bei gewöhnl. Temperatur stehen, so bildet sich das K-Salz der *Diäthylbenzidinphtalsäure*, aus dem durch HCl die Säure in Freiheit gesetzt werden kann; letztere ist wenig beständig.

Tetraäthylbenzidin (1 Mol.) und Phtalsäureanhydrid (2 Mol.) verbinden sich direkt zur *Tetraäthylbenzidindiphtalsäure*, $C_{36}H_{36}N_2O_6$, vielleicht von der Formel:

$$C_6H_4<{}^{COOH}_{CO-C_6H_3-N=(C_2H_5)_2}$$
$$C_6H_4<{}^{CO-C_6H_3-N=(C_2H_5)_2}_{COOH}$$

Weifses Pulver, ll. in A. und Chlf., unl. in W., Ä. und Bzn. Kocht man ihre alkoh. Lsg. einige Zeit, oder behandelt man sie mit wss. Alkalien in der Kälte, so tritt Zers. ein. Dieser leichte Zerfall spricht gegen die angegebene Formel. Auch wirken Hydroxylamin und Phenylhydrazin auf die Säure nicht ein; ferner sind bisher Phtaleïne tertiärer Amine nur mit Hilfe W. entziehender Mittel erhalten worden.

Durch Einwirkung von $ClCOOC_2H_5$ auf Benzidin entsteht das *Benzidindiurethan*,

$$\begin{matrix} C_6H_4-NH-COOC_2H_5 \\ | \\ C_6H_4-NH-COOC_2H_5 \end{matrix}$$

. Farblose Nadeln, F. 230°, unl. in W., wl. in Ä. u. Bzn., ll. in sd. A. Durch Behandeln mit alkoh. $NH_3$ geht es nur schwierig und zum Teil in *Benzidinsemiurethan* über. Beim Kochen mit Anilin wird es in Benzidin, A. u. Diphenylharnstoff (I), beim Kochen mit reinem Benzidin in Benzidin, A. u. wahrscheinlich in ein Polymeres von $\begin{matrix} C_6H_4NH \\ | \\ C_6H_4NH \end{matrix}>CO$ gespalten (II).

$$\text{I} \quad \begin{matrix} C_6H_4-NHCOOC_2H_5 \\ C_6H_4-NHCOOC_2H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} 2(HNHC_6H_5) \\ 2(HNHC_6H_5) \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} HOC_2H_5 \\ HOC_2H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} CON_2H_2(C_6H_5)_2 \\ CON_2H_2(C_6H_5)_2 \end{matrix}$$

$$\text{II}\ \begin{matrix}C_6H_4-NHCOOC_2H_5\\ C_6H_4-NHCOOC_2H_5\end{matrix} + \begin{matrix}H_2N_2H_2C_{12}H_8\\ H_2N_2H_2C_{12}H_8\end{matrix} = \begin{matrix}C_6H_4NH_2\\ C_6H_4NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}HOC_2H_5\\ HOC_2H_5\end{matrix} + \begin{matrix}CON_2H_2C_{12}H_8\\ CON_2H_2C_{12}H_8\end{matrix}$$

In kochender, alkoh. Lsg. wirken Anilin und Benzidin nicht ein.

Bringt man 2 Mol. Benzidin und 2 Mol. $ClCOOC_2H_5$ zusammen, so bildet sich außer Benzidindiurethan und Benzidinchlorhydrat noch eine beträchtliche Menge von Benzidinsemiurethanchlorhydrat: $\begin{matrix}C_6H_4NHCOOC_2H_5\\ C_6H_4NH_2HCl\end{matrix}$. Durch Behandeln mit $Na_2CO_3$ bekommt man das *Benzidinsemiurethan* als amorphes, graues Pulver, F. 90°, ll. in A., wl. in sd. W. — $PtCl_4.2\left(C_{12}H_8<\begin{matrix}NHCOOC_2H_5\\ NH_2.HCl\end{matrix}\right)$. — $C_{12}H_8<\begin{matrix}NHCOOC_2H_5\\ NHC_2H_3O\end{matrix}$, l. in Essigsäure, Alkohol, Bzn., fast unlöslich in Wasser und Ä. Salicylaldehyd bildet $C_{12}H_8<\begin{matrix}NHCOOC_2H_5\\ N=CH.C_6H_4(OH)\end{matrix}$, ll. in Bzn., wl. in Ä., F. 170°. Unl. in KOH, gibt mit $FeCl_3$ keine Rk. Mit Glyoxal (1 Mol.) entsteht:

$$C_{12}H_8<\begin{matrix}NHCOOC_2H_5.C_2H_5.COONH\\ NH-CH-CH-NH\\ OH\ \ OH\end{matrix}>C_{12}H_8.$$

Gelbes Pulver, das sich leicht an der Luft verändert, l. in A.

Kondensationsprodukte von Benzidin mit Aldehyden: *Salicylbenzidin*, $C_{12}H_8N_2(C_7H_5OH)_2$. Glänzende, farblose Nädelchen aus sd. Bzl. F. 264°. An der Luft färben sie sich gelblich. — *m-Nitrobenzylidenbenzidin*, $C_{12}H_8N_2(C_7H_5NO_2)_2$, wl. in A. Orangegelbe, kleine Krystalle aus sd. Bzn. F. 234°. *Cumylidenbenzidin*, $C_{12}H_8N_2(C_{10}H_{12})_2$. Glänzende Flitter aus sd. Bzn. F. 268°. — Acetaldehyd (B. **11**. 832) bildet einen Körper, der als *Amidophenylenchinaldin*:

$$C_6H_3<\begin{matrix}N=C-CH_3\\ CH=CH\end{matrix}\\ C_6H_4NH_2$$

$+ {}^1/_2H_2O$ aufgefaßt werden kann. Weißes Pulver, fast unl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wl. in Chlf. u. etwas mehr in Eg. — *Isobutylenbenzidin*, $C_{12}H_8N_2(C_4H_8)_2$, sll. in Bzn., F. 230° unter Zers. — *Önanthylidenbenzidin*, $C_{12}H_8N_2(C_7H_{14})_2$, kleine, weiße Warzen, F. 112—115°, ll. in Bzn.

Tolidin und Aldehyde geben analoge Verbb.: *Cumylidentolidin*, $(CH_3)_2C_{12}H_6N_2(C_{10}H_{12})$, krystallisiert aus einer Mischung von A. und Bzn. in Nadeln. F. 152°. — *Cinnamylidentolidin*, $(CH_3)_2C_{12}H_6N_2(C_9H_8)_2$, krystallisiert aus Bzn. F. 213—214°. — *Furotolidin*, $(CH_3)_2C_{12}H_6N_2(C_5H_4O)_2$, krystallisiert aus Bzn. in goldglänzenden Flittern, F. 192°.

Das Benzidin ist entgegen den Angaben in der Litteratur wl. in sd. W. 1 Tl. löst sich in 106,5 Tln. sd. W. (Or. **13**. 1—16. Jan. Florenz. Hochsch.) Le Blanc.

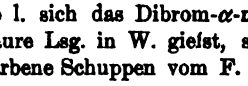
**August Schöller**, *Über das Hystazarin*. Außer den bereits (**89**. I. 539) mitgeteilten Verbb. wurden noch die folgenden Verss. dargestellt. Bei der Oxydation mit $HNO_3$ lieferte das Hystazarin Phtalsäure u. Oxalsäure. Wird die Tetracetyloxanthranolverb. des Hydrazarins (l. c.) nach der Methode von Liebermann mit konz. $H_2SO_4$ stehen gelassen, so ergiebt sich ein Abspaltungsprod., dessen Analyse auf die Formel $C_{28}H_{18}O_8$ stimmte; wahrscheinlich liegt ein Gemenge gleicher Teile Hystazarin und Oxanthranolhystazarin vor. In nachstehender Tabelle (s. S. 943) hat Vf. das Hystazarin mit den isomeren Dioxyanthrachinonen in Vergleich gestellt. (Diss. Berlin. [23/11.] Lab. d. techn. Hochschule.) Proskauer.

**R. Meldola** und **F. Hughes**, *Die Bildung von Indenderivaten aus Dibrom-α-naphtol*. Fügt man Dibrom-α-naphtol zu konz. $HNO_3$, D. 1,42, so bildet sich ein Öl, welches nach einiger Zeit zu einer Krystallm. erstarrt, die wahrscheinlich aus einem Additionsprod. besteht. Wendet man kalte, rauchende $HNO_3$ vom D. 1,5 an,

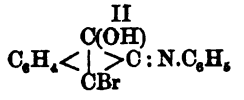
| | Hystazarin 2:3 | Alizarin 1:2 | Chinizarin 1:4 | Xanthopurpurin 1:3 | Anthrarufin 1:5 | Chrysazin 1:6 | Anthraflavinsäure 1:7 | Metabenzbioxyanthrachinon 2:6 | Isoanthraflavins. | Isochrysazin |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Aussehen | orangegelb. pulverförm. aus Aceton, kleine Nädelchen aus Eg. | rote Nadeln | gelbrot. Blättchen aus Ä., tiefrote Nad. aus A. u. Bzl. | gelbe glänzende Nadeln aus Eg. | gezahnte hellgelbe Blätter aus Eg. | rotbraune glänzende Nadeln a. Eg. | gelbe Nadeln | gelbe Nadeln | lange gelbe Nad. | tiefrote Nadeln a. Alkohol |
| F. | üb. 260° nicht mehr zu beobachten. Sublimiert unt. teilweis. Verkohl. i. kl. gelb. Näd. | 282° subl. bei 110° in orangerot. Nadeln | 192—193° | 262—263° | 280° | 191° | oberhalb 330° subl. unter teilweiser Verkohlung | 291—293° subl. fast ohne Verkohl. in gelb. glänz. Nadeln | oberhalb 330° subl. in gelben Nadeln oder Blättchen | 175—180° sublim. in orangerot. Blättchen od. Nad. |
| Löslichk. | l. in A., Ä., Eisessig, Aceton, wl. in Xylol, fast unl. in Bzl. | l. in A., Ä., Eg., Aceton, Bzl., Xylol | l. in A., A., Bzl. | l. in A., Eg., Bzl. | l. in Bzl., wl. in Eg., Ä., A. | mäfsig l. in A., Ä. und Eg. | l. in Ä., fast unl. in Ä., Bzl., swl. in Eg. | l. in A., Ä., Eg., Bzl., unl. in $CS_2$ | l. in A., swl. in Ä., Bzl., swl. in Eg. | l. in A. |
| Verhalten zu Alkal. | l. mit kornblumenblauer Farbe | l. mit violett. Farbe | l. m. blauviol. Farbe, goldgelb. K-Salz | l. m. roter Farbe | rotviolette Lsg. | gelbrote Lsg. | gelbrote Lsg. | tiefgelbe Lsg. | tiefrote Lsg. | violettrote Lsg. |
| Verhalten zu $NH_3$ | l. blauviolett | Lsg. violettrot | Lsg. blauviol. | Lsg. rot | fast unl. | unl. | gelbrote Lsg. | tiefgelbe Lsg. | tiefrote Lsg. | violettrote Lsg. |
| Konz. $H_2SO_4$ | Lsg. blutrot | Lsg. dunkelr. | Lsg. grüngelb fluoresz. | Lsg. gelbrot. | Lsg. kirschr. mit kermesfarb. Fluoresz. | Lsg. rot | Lsg. gelb | Lsg. braungelb | Lsg. tiefrot | Lsg. rotgelb |
| Ca-Salz | dunkelviolett, fast schwarz | purpurviolett | | swl. in W. m. orang.-gelb. Farb. | unl., karmois.-rot | unl., rot | kalt fast unl., noch mehr b. Erhitzen | fast unl. | schon in d. Kälte l. m. tiefr. Farb. | |
| Ba-Salz | dunkelblau, fast schwarz | tiefviolett | blauviolett | swl. in W. m. orang.-gelb. Farb. | unl., karmois.-rot | unl., rot | kalt unl., h. m. braung. Farbe löslich | frisch gefällt b. Erh. l. mit rotgelb. Farb. | schon in d. Kälte l. m. tiefr. Farb. | unl. |
| Diacetylverb. | kleine gelbe Nädelchen F. 205—207° | blafsgelbe, flache Nadeln, F. 181—182° | gelbe Säulch. F. 200° | hellgelbe Nadeln F. 183-84° | gelbe Nadeln F. 244—245° | gelb. Blättchen F. 227-32° | blafsgelbe Krystalle F. 228—229° | lange, hellg., feine Nadeln F. 199° | blafsgelb mikr. Kryst. F. 195° | graugelbe Nadeln F. 160-65° |

so l. sich das Dibrom-$\alpha$-naphtol ohne Entwickelung von Gas, und wenn man die saure Lsg. in W. gießt, so entsteht ein ockriger Nd., der, gereinigt, kleine ockerfarbene Schuppen vom F. 127—128° bildet. Diese Verb. ist ein *$\gamma$-Brom-$\alpha$-indon* der Formel I. Durch Anilin wird sie in ein in hellroten Schuppen krystallisierendes, bei 190° schm. Anilid der Formel II verwandelt, welches sauren Charakter hat und sich in h. wsr. oder k. alkoh. Kalilsg. mit violetter Farbe l. Beim Kochen mit verd. Kalilauge wird es in das bei 191° schmelzende, in orangefarbenen Nadeln krystallisierende *Bromhydroxyindon*, $C_6H_4<^{C(OH)}_{CBr}>CO$, verwandelt. Dabei tritt Geruch von Phenylisocyanid auf. Das Bariumsalz des Bromhydroxyindons hat die Formel $(C_9H_4BrO_2)_2Ba + 7H_2O$, das Anilinsalz schm. bei 169° und zers. sich bei 172°. Von dem Bromindon hat das Benzylamid, F. 154°, das $\beta$-Naphtylamid F. etwa 151°. (LChS. [3/4.*]; ChN. **61**. 203. 25/4.) BODLÄNDER.

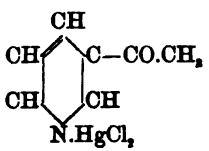
I



II



**Wilhelm Kiby**, *Über das $\beta$-Methylpyridylketon* (**90**. I. 473). Es wurden Destillationsverss. des sauren chinolinsauren Natriums mit trockenem Natriumacetat, resp. der Kalksalze, und von nikotinsaurem Na mit Natriumacetat, sowie von nikotinsaurem Kalk mit essigsaurem Kalk angestellt. Bei der Destillation des Rohdestillates der Kalksalze von Nikotinsäure u. Essigsäure mit Wasserdampf wurde neben Pyridin ein Gemenge von Körpern erhalten, die sich schwer trennen ließen; deshalb wurde die fraktionierte Destillation des Rohdestillates vorgezogen. Letzteres enthielt 50—60% Pyridin. Zwischen 200—240° war das gewünschte Keton übergegangen. Die Phenylhydrazinverb. des Ketons, F. 137°, liefert bei seiner Zers. mit HCl das $\beta$-Methylpyridylketon, K. 220°, $C_5H_4N.CO.CH_3$, ll. in A., Ä. und Bzl. Die Hydrazinbenzolsulfosäureverb., F. 276°, ist unl. in allen Lösungsmitteln. Das *Acetoxim*, $C_5H_4N.[C.CH_3.N(OH)]$, F. 112°, liefert ein Chlorhydrat vom F. 197°. Die Quecksilberchloridverb. des Ketons schm. bei 158° und hat die Zus.:

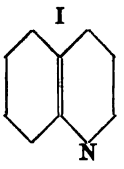


das Jodmethylat, $C_5H_4N.CO.CH_3.CH_3J$, F. 156°, und das Jodäthylat, F. 102°. Wird eine salzsaure Lsg. des Ketons mit frisch bereitetem Chlorjod versetzt, so fällt ein gelbes, kryst. Pulver aus, welches bei 45 bis 46° unter Zers. schm. Beim Umkrystallisieren tritt ebenfalls Zers. ein.

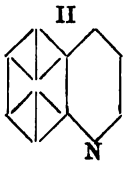
Ein Versuch, nach der FRIEDEL-KRAFFT'schen Methode eine Synthese des Ketons herbeizuführen, führte nicht zum Ziele. Ebenso gelang es nicht, mit $P_2O_5$ das Keton einer Kondensation zu unterwerfen, auch gasförmige HCl führte nicht zum Ziele. Es ist demnach ziemlich wahrscheinlich, daß das $\beta$-Methylpyridylketon kein Kondensationsprod. der Triphenylbenzoylbild. aus Acetophenon entsprechend liefert. (Diss. Rostock. Lab. d. techn. Hochsch. Karlsruhe.) PROSKAUER.

**W. Marckwald**, *Über Chinolinringbildung, ein Beitrag zur Benzoltheorie*. Unter der Annahme, daß im Chinolin zwischen Pyridin und Benzolringung eine Doppelbindung befindlich (I) oder demselben die zentrische Formel (II) zukomme, erörtert Vf. die Möglichkeit der Bildung von Basen anthracen- und phenanthrenartiger Struktur aus Diamidobenzolen u. Amidonaphtylaminen, je nachdem für das Benzol (vgl. Übers. **90**. I. 457) die Formel von KEKULÉ, BAEYER oder DEWAR angenommen wird.

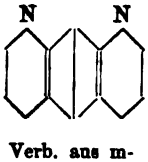
I



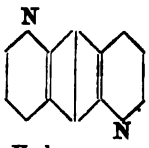
II



Nach DEWAR's Formel ist aus m- u. p-Phenylendiamin je ein anthracenartiges Derivat zu erwarten, ein gleiches muß aus $\beta$-Naphtylamin entstehen:

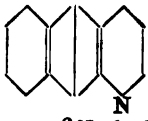


Verb. aus m-



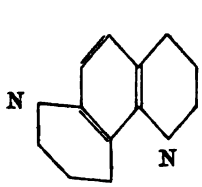
Verb. aus p-

Phenylendiamin.

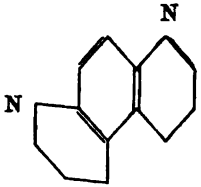


Verb. aus β-Naphtylamin.

Nach KEKULÉ's Benzolformel ergeben sich phenanthrenartige Derivate:

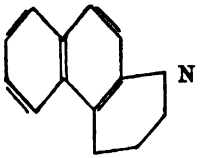


Verb. aus m-



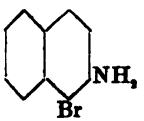
Verb. aus p-

Phenylendiamin.

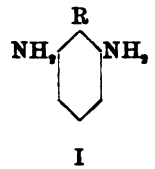


aus β-Naphtylamin.

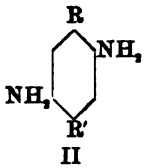
Da diese Synthesen durch SKRAUP bereits ausgeführt sind, und die Prod. (H. III. 1052) zweifellos phenanthrenartig sind, so spricht dieser Umstand gegen DEWAR's Formel. Besonders wichtig ist die Bild. eines Phenanthrolins aus 1-,2-Bromnaphtylamin:



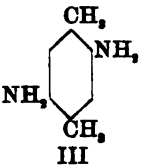
(LELLMANN **87**. 107), da in diesem Falle das Bromatom erst entfernt wird. Jedenfalls hätte bei Annahme der zentrischen Formel BAEYER's hier eine anthracenartige Verb. entstehen müssen, in den anderen Fällen sind nach der zentrischen Formel sowohl phenanthrenals anthracenartige Verb. möglich. Vf. hat nun versucht, aromatische Diamine der SKRAUP'schen Synthese (H. III. 738) zu unterwerfen, in welchen ein oder zwei Wasserstoffatome derart durch nicht leicht abspaltbare Radikale, z. B. Alkylgruppen, ersetzt sind, daſs nach KEKULÉ's Formel nur ein Chinolinring sich bilden kann, während nach DEWAR's unp nach BAEYER's Formel deren zwei erwartet werden können. Dies ist der Fall bei Verbb. wie I und II, z. B. beim p-Xylylen-p-diamin (III):



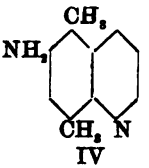
I



II



III



IV

Es entsteht jedoch stets nur die Verb. IV, ein Amidodimethylchinolin, im Einklang mit KEKULÉ's Formel.

Ein anthracenähnliches Prod. will in ähnlichem Falle GERDEISSEN (**89**. I. 382) aus Amidochinaldin erhalten haben, die Verb. ist aber nicht einmal analysiert worden.

p-Xylylen-β-diamin (H. III. 932) wurde durch Red. von Nitroxylidin (1 : 2 : 4 : 5, H. II. 363) mit Sn u. HCl oder Zn u. Essigsäure erhalten u. mit Hilfe des auch in h. W. kl. Sulfates leicht rein erhalten; 23,4 Tle. des Sulfates mit 12,3 Tln. Nitrobzl. u. je 40 Tln. Glycerin u. $H_2SO_4$ lieferten, nach SKRAUP behandelt, das *Amido dimethylchinolin* (s. o.). Die Verb. $C_{11}H_{12}N_2$, strohgelbe Nadeln aus h. verd. A., F. 175°, kl. in W. u. Lg., wl. in k. A., ll. in h. A., zll. in Ä., Bzl., Chlf., Aceton;

$C_{11}H_{12}N_2(HCl)_2$, die Salze sind in W. meist ll., in A. wl., gelb bis rot gefärbt und färben einen Fichtenspan schon in s. verd. Lsg. intensiv rotgelb; $C_{11}H_{12}N_2.H_2PtCl_6$, Nadeln, wl. in k. W. u. A., leichter l. in h. W. u. Zers., wird durch Vermischen der heifsen Lsgg. erhalten.

$C_{11}H_{12}N_2.2C_6H_2(NO_2)_3OH$. *Acetylamidodimethylchinolin*, $C_{11}H_{11}N_2.OC_2H_3$, Nädelchen, F. 212°, nl. in W., wl. in Ä., Lg., Bzl., besser in Chlf., ll. in A.; $C_{18}H_{14}N_2O.C_6H_2(NO_2)_3OH$, zeisiggelbe Krystalle, wl. in W. u. k. A., ll. in h. W., F. 223—224°; *Phenyldimethylchinolylthioharnstoff*, $CS<^{NH.C_6H_5}_{NH.C_{11}H_{10}N}$, mikr. Prismen aus h. A., F. 157—159°, ll. in h. A. u. Bzl., weniger in k. A., k. Bzl., Ä., nl. in W. u. Lg., $(C_{18}H_7N_2S)_2H_2PtCl_6$, gelbes, krystallin. Pulver. (B. **23**. 1015—25. 28/4. [14/3.] Berlin. Lab. d. landw. Hochsch.) WAGNER.

## Analytische Chemie.

**Edgar F. Smith** und **Harry F. Keller**, *Elektrolytische Bestimmung des Palladiums.* Die Abscheidung erfolgte aus einer Lsg. von Palladammoniumchlorid in überschüssigem $NH_3$ durch einen Strom, der 0,9 ccm Knallgas in der Minute entwickelte. Als Kathode diente eine Platinschale, die mit einer dünnen Schicht Silber überzogen war, weil sich sonst das Palladium nicht von der Schale durch $HNO_3$ löste. Der Nd. war ganz metallisch, niemals schwammig, an der Anode setzte sich kein Superoxyd ab. Die in sechs Versuchen erhaltenen Mengen Palladium sind nur wenig geringer, als die angewandten. Vor der Wägung wurde das Palladium zur Entfernung absorbierten Wasserstoffes auf 110° erhitzt. (AmCh. **11**. 212—16. Univ. of Pennsylvan. 12/2.) BODLÄNDER.

**Wilhelm Kinzel**, *Quantitative Bestimmung der Pyridinbasen im Salmiakgeiste.* Das aus den Gaswässern der Leuchtgasfabrikation, noch mehr das aus Nebenprodd. der Knochenkohlefabrikation dargestellte $NH_3$ enthält empyreumatische Prodd., die hauptsächlich aus Pyridin und in kleinerer Menge aus Homologen desselben, Picolin, Lutidin, Collidin etc. bestehen. Vf. gründet sein Verfahren zur Bestimmung der Pyridinbasen auf die Eigenschaft der Haloidsalze und Metallchloriddoppelsalze, Pyridin aus neutralisierten Fll. leicht abzugeben. Nach LANG zers. sich Quecksilberchloridpyridin in wss. Lsg. stark in $HgCl_2$ und Pyridin; Vf. hat nun gefunden, dafs bei anhaltendem Kochen diese Rk. quantitativ verläuft, während, bei Ggw. von $NH_3$, das unter gleichen Verhältnissen entstehende Mercuriammoniumchlorid beim Kochen mit viel W. sich nur in basische Verbb. und $NH_4Cl$, und auch so nur langsam, umsetzt und infolgedessen nur Spuren von $NH_3$ abgiebt. Vf. schreibt folgende Prüfung vor: 100 g Salmiakgeist, mit verd. $H_2SO_4$ (1 : 5) unter gutem Abkühlen mit Lackmustinktur als Indikator genau neutralisiert und mit einem Tropfen verd. Natronlauge versetzt, müssen nach Verd. auf 400 ccm, während einstündiger Destillation zu $^3/_4$ abdestilliert, ein Destillat geben, welches mit 10,0 g $HgCl_2$ in Lsg. auf 400 ccm aufgefüllt und wiederum in derselben Zeit ebenso weit abdestilliert, nicht mehr als 2 ccm Zehntelnormal-HCl, entsprechend (2,0—0,80*) × 0,0079 = 0,009 48% Pyridin, bis zur Rosafärbung, mit Dimethylorange als Indikator, verbraucht. (PCH. **31**. 239—42. Berlin. Lab. von J. D. RIEDEL.) HEFELMANN.

**H. Ost**, *Die Bestimmung der Zuckerarten mit Kupferkaliumcarbonatlösung.* An Stelle der dem Verderben ausgesetzten FEHLING'schen Lsg. schlug 1876 SOLDAINI Kaliumkupfercarbonatlösung vor, doch war dieselbe schwierig von konstanter Zus. zu erhalten, auch war die Wirk. auf Invertzucker zu langsam. Vf. verwendet eine Lsg.

* 0,80 ccm Zehntelnormal-HCl sind erfahrungsgemäfs für abgespaltenes $NH_3$ in Abzug zu bringen.

von 23,5 g krystall. Kupfervitriol, 250 g $K_2CO_3$ und 100 g $KHCO_3$ zu 1 l, welche sowohl zur Maſs- als zur Gewichtsanalyse verwendbar ist. Zur Darst. l. man die Carbonate u. trägt die Cu-Lsg. allmählich ein. Der Wirkungswert der Lsg. hängt nicht nur vom Cu-Gehalt, sondern auch von der Menge der Carbonate ab.

A) Maſsanalyse. 50 ccm werden bei 9—10 Min. Kochdauer durch 25 ccm 0,4%ig. Invertzuckerlsg. nach SOXHLET gerade entfärbt. Bei Ggw. von Rohrzucker wird etwas weniger Invertzucker verbraucht, nämlich wenn neben 100 Tln. Rohrzucker gel. sind.

Invertzucker 100 Teile und mehr: 25 ccm
20 „ „ „ 24,8 ccm
5 „ „ „ 24,5 ccm
2 „ „ „ 24,25 ccm
1 „ „ „ 23,75 ccm.

B) Gewichtsanalyse. Werden 20—50 mg Invertzucker verwendet, so entsprechen bei 6 Minuten langem Kochen mit 50 ccm Cu-Lsg. unabhängig vom Cu-Überschuſs 1 mg Invertzucker 3,4 mg Cu. Zum Kochen verdünnt man auf etwa 75 ccm. Bei anderen Zuckermengen ändert sich der Faktor nach der Tabelle (Kochdauer 9—10 Min.).

| gef. Cu mg | Faktor | Invertzucker mg |
|---|---|---|
| 300 | 3,00 | 100 |
| 275 | 3,15 | 87,3 |
| 250 | 3,26 | 76,4 |
| 225 | 3,33 | 67,6 |
| 200 | 3,38 | 59,2 |
| 175 | 3,40 | 51,5 |
| 150 | 3,40 | 44,1 |
| 125 | 3,40 | 36,8 |
| 100 | 3,40 | 29,4 |
| 75 | 3,38 | 22,2 |
| 50 | 3,30 | 15,1 |
| 25 | 3,15 | 7,9. |

Bei Ggw. von Rohrzucker verwendet man höchstens 50 mg Invertzucker (= 170 mg Cu) und kocht 6 Minuten. Die Faktoren sind:

| Cu in mg | Rohrzucker mit Invertzucker | 0<br>100 | 100<br>100 | 100<br>25 | 100<br>10 | 100<br>5 | 100<br>2 | 100<br>1 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 175 | | 3,40 | 3,40 | 3,45 | 3,46 | 3,50 | 3,55 | 3,65 |
| 100 | | 3,40 | 3,40 | 3,45 | 3,46 | 3,50 | 3,60 | 3,75 |
| 75 | | 3,38 | 3,38 | 3,45 | 3,45 | 3,50 | 3,60 | 3,75 |
| 50 | | 3,30 | 3,30 | 3,40 | 3,40 | 3,50 | 3,55 | 3,75 |
| 25 | | 3,15 | 3,15 | 3,20 | 3,20 | 3,40 | 3,50 | 3,75 |

Ist der Rohrzucker, z. B. Rübenrohzucker, sehr arm an Invertzucker, so ist eine schwächere Lsg. nötig; man l. 3,6 $CuSO_4 + 5H_2O$, 250 $K_2CO_3$, 100 g $KHCO_3$ zum ltr. Diese reduziert maſsanalytisch genau $^1/_5$ wie die erste Lsg., doch ist des schwer erkennbaren Endpunktes halber die Gewichtsanalyse vorzuziehen. Faktoren sind:

| Cu in mg | Teile Invertzucker auf 100 Teile Rohrzucker. über 100 | 10 | 5 | 4 | 3 | 2 | 1 | 0,5 | 0,2 | 0,1 | 0,05 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 85—40 | 2,40 | 2,45 | 2,47 | 2,49 | 2,52 | 2,57 | 2,65 | 2,75 | 2,90 | — | — |
| 40—30 | 2,35 | 2,40 | 2,42 | 2,45 | 2,50 | 2,55 | 2,60 | 2,75 | 3,00 | 3,30 | 3,30 |
| 30—20 | 2,20 | 2,30 | 2,35 | 2,37 | 2,40 | 2,50 | 2,55 | 2,80 | 3,20 | 3,30 | 3,30 |
| 20—15 | 2,15 | 2,20 | 2,25 | 2,27 | 2,30 | 2,40 | 2,55 | 2,80 | 3,20 | 3,30 | 3,30 |

(B. **23**. 1035—39. 28/4. [9/4.] Hannover. Techn-chem. Lab. der Univ.) WAGNER.

**A. Bornträger**, *Einige Beiträge zur optischen Bestimmung von Dextrose und Lävulose nebeneinander.* (ZRüb. 1890. 282—300. — C. **89**. II. 710. 818.) ARENDT.

**Max Bamberger**, *Zur Analyse der Harze und Balsame.* Unter Anwendung des von BENEDIKT und GRÜSSNER (**89**. II. 383) angegebenen Apparates hat Vf. an einer grofsen Anzahl von Harzen und Balsamen Methoxylbestimmungen nach ZEISEL vorgenommen. (MCh. **11**. 84—87. [13/3.*] Wien.) BODLÄNDER.

**Richard Kissling**, *Zur Untersuchung von Petroleumbenzinen, welche unter Gewährleistung bestimmter Siedegrenzen verkauft werden.* Petroleumbenzine werden seit einigen Jahren unter Gewährleistung bestimmter Siedegrenzen, z. B. 60—100°; 80—120°; 100—130°, gehandelt. Zum Zwecke der Festsetzung eines allgemein zu vereinbarenden Untersuchungsverfahrens macht Vf. folgenden Vorschlag: In einen Fraktionskolben nach ENGLER (für die Destillation von Leuchtpetroleum vorgeschlagen), bringt man 100 ccm des betr. Bzn's., verbindet ihn mit einem LIEBIG'schen Kühler, dessen Kühlröhre ca. 60 cm lang sei, und bringt unter den Kolben ein dicke Drahtnetz (Drahtgewebe der Filterpressenplatten der Zuckerindustrie). Das Destillat fängt man in einem in $^1/_5$ ccm geteilten graduierten Cylinder auf. Der Vorstofs reicht weit in den Cylinder hinein. Pro Minute sollen 2—2,5 ccm übergehen. Sobald eine relative Konstanz des Quecksilberstandes eintritt, notiert man diesen Punkt als „unterste Siedegrenze" und liest das Volum des Destillates von 10 zu 10° ab. Zum Schlusse, wenn der Boden des Kolbens frei von Fl. geworden ist, giebt man die volle Flamme des Bunsenbrenners und bezeichnet als „oberste Siedegrenze" die hierbei beobachtete höchste Temperatur. Die letzten Reste, 0,1—0,2%, hochsiedender Anteile können so nicht übergetrieben werden; ihren K. erfährt man durch Senken des Thermometers bis zum Fufspunkte des Kolbenhalses. Der Verlust beträgt bei Gasolin 2%, bei Bzn.-Sorten 1—0,5%. (ChZ. **14**. 508—9.) HEFELMANN.

**Ferdinand Jean**, *Optische Analyse zum Nachweis von Verfälschungen.* Das *Oleorefraktometer* von E. H. AMAGAT und dem Vf. (**89**. II. 1071) dient zur Prüfung von Ölen, Butter, bestimmten Fetten und kann zum exakten Nachweis von Verfälschungen benutzt werden. Der Apparat besteht aus einem runden Metallgefäfs mit je einer Öffnung an den entgegengesetzten Enden, welche durch parallele Glasplatten verschlossen werden. Auf beiden Öffnungen sind hintereinander ein Kollimator und ein Fernrohr angebracht. In der Mitte des runden Metallgefäfses ist ein hohler versilberter Metallcylinder befestigt, in dessen Wänden zwei einen bestimmten Winkel bildende Glasplatten eingekittet sind. Zur Messung dient eine doppelte photographische Skala mit beliebiger Einteilung, welche im Innern des Fernrohres vor dem Objektiv angebracht ist, und auf welcher sich das vom Kollimator gelieferte Bild projiziert. Das Bild wird durch den vertikalen Rand einer Klappe erzeugt, welche das Gesichtsfeld in eine dunkle und eine helle Hälfte teilt. Die Beleuchtung des Apparates geschieht durch Lampenlicht. Schliefslich ist der Apparat noch mit zwei Ausflufshähnen, einem Wasserbehälter, einem beweglichen Brenner und einer Stellschraube zur Einstellung des Nullpunktes ausgestattet. Als Vergleichstypus dient eine Fl. von der Ablenkung $\pm 0$ oder ein Öl von genau bekannter Ablenkung. Vf. hat eine Reihe von reinen und unverfälschten Ölen mit seinem Apparat geprüft und wertvolle Resultate erhalten; z. B. Butter zeigt eine Ablenkung von $-35°$. Margarine von $-15°$, Baumwollsamenöl von $+20°$, Schweineschmalz von $-12{,}5°$ etc. In Schmalz kann Vf. noch 5% Baumwollsamenöl nachweisen; auch zur Unters. der A., der Ölsäure, des Terpentinöles, der äth. Öle etc. kann das Oleorefraktometer vorteilhaft verwendet werden. (RFa. **3**. 131—35. Paris.) HEFELMANN.

**Stevens**, *Über Pfefferminzöl und Ermittelung der Verfälschungen desselben.* Zum Nachweise des *Campheröles* giebt Vf. einen Tropfen der Probe zu 4 g $HNO_3$ (D. 1,42) und läfst einige Minuten reagieren. Enthält die Probe Campheröl, so wird

die Fl. nach 15—20 Minuten, schon bei 5% Campheröl, rot, anderenfalls wird die Fl. dauernd gelb gefärbt. Vf. hat auf die Eigenschaft des Pfefferminzöles, J-Lsg. zu entfärben, eine titrimetrische Methode begründet. Man läßt 2 ccm Pfefferminzöl, 5 ccm Zehntelnormal-J-Lsg. (alkoh.) und 10 ccm A. 10 Min. auf einander einwirken und mißt das überschüssige J mittels Thiosulfat zurück. In vielen Fällen gelangt man mit einer wss. Zehntelnormal-J-Lsg. (12,06 g J und 18,0 g KJ im Liter) besser zum Ziele. Vf. erhielt nachstehende Resultate bei seinen Unterss.:

| Untersuchungsobjekte | Rotationsvermögen | Bei −25° | $HNO_3$ (D. 1,42) | Zehntelnormal-J-Lsg. entfärbt durch 1 ccm Essenz |
|---|---|---|---|---|
| 1. Reine Essenz | −55 | fest | gelb | — |
| 2. „ | −38 | — | — | 1,50 ccm |
| 3. Reine Ess. ohne Menthol | −34 | krystallin. | — | 1,60 „ |
| 4. Handelsessenz | −30 | halbfest | rot | 0,85 „ |
| 5. Wasserpolei-Essenz | +53 | — | gelb | 0,20 „ |
| 6. 2 A. + 1 Menthol | −33 | — | — | 0,00 „ |
| 7. Rohcampheröl | +29 | — | rot | 0,70 „ |
| 8. Rein-Campheröl | +34 | — | — | 0,00 „ |
| 9. 3 keine Ess. + 1 Campheröl | −31 | — | — | 1,40 „ |

(Proc. of the Amer. Pharm. Assoc. Detroit 1888; RFa. **3**. 157.) HEFELMANN.

**G. Bruylants.** *Analyse der Peptone.* Vf. führt in Handels-Fleischpeptonen nachstehende Bestimmungen aus: Gehalt an W., festen Bestandteilen, alkoh. Extrakt, unl. N-haltigen Körpern, koagulierbarem Eiweiß, Zwischenprodd. (Albuminose) und Pepton; die Amidosäuren finden sich im alkoh. Extrakt. In vielen Punkten lehnt sich Vf. an die Vorschriften von KONIGS und KISCH (PRu. **28**. 298) an, zumal bei der Bestimmung der Albuminose. Vf. bestimmt zunächst die Trockensubstanz und bestimmt in letzterer das alkoh. Extrakt und die Asche. Die übrigen Bestandteile werden in besonderen Proben für sich bestimmt. Der Peptongehalt berechnet sich aus der Differenz von Trockensubstanz und der Summe von Asche, alkoh. Extrakt, koagulierbarem Albumin und Albuminose. Eine Kontrolle für den Peptongehalt ergiebt sich wie folgt: Man bestimmt den Gesamt-N der Trockensubstanz und den N des alkoh. Extraktes; die Differenz beider stellt den Albuminoid-N dar. Multipliziert man den Albuminoid-N mit $\frac{100}{16}$, so erhält man den Gesamtalbumingehalt, von dem man zur Berechnung des Peptons die Summe der unl. N-Stoffe, des koagulierbaren Albumins und der Albuminose abzieht.

1. *Wasser.* 5 g trockenes Pepton, 2—3 g Peptonpaste oder 5 ccm flüssiges Pepton trocknet man erst einige Zeit bei 50—60° und vollendet die Trocknung bei 102 bis 103°.

2. *Asche.* Man verbrennt die Trockensubstanz unter zeitweiligem Zusatze von W., wie bekannt, bis die Asche rein weiß geworden ist.

3. *Alkoholischer Extrakt.* Man dampft so viel Substanz bis zur Sirupdicke ein, daß die Trockensubstanz ca. 5 g beträgt, und extrahiert mit dem zehnfachen Volum A. (95%), filtriert das Extrakt und erschöpft den Rückstand durch drei- bis viermaliges Auswaschen mit A.; das alkoh. Extrakt engt man bis zur Sirupdicke ein, behandelt diesen Rückstand mit 4—5 Vol. A., filtriert, wäscht mit A. aus und verdampft Filtrat und Waschflüssigkeit auf dem Wasserbade. (Der Rückstand löst sich dann meist klar in A. von 95%). Der Rückstand des alkoh. Extraktes wird bei 102° getrocknet und gewogen. Forts. folgt. (RFa. **3**. 158—60. Univ. Löwen.) HEFELM.

**Nachweis von Rosinenwein.** In der chemischen Untersuchungsanstalt der

Stadt Paris benutzt man hierzu folgende Methode: 200 ccm Wein werden mit 1 g Hefe bei 25—32° C. völlig vergoren, mit basischem Bleiacetat gefällt, filtriert, aus dem Filtrate das Blei mit Ammoniumcarbonat entfernt, filtriert und auf 50 ccm eingedampft. Versetzt man die eingeengte Fl. mit ein wenig Kalilauge und Natriumphosphomolybdat, so liefert ein reiner Wein einen weifsen, ein Rosinenwein einen mehr oder weniger dunkelblauen Nd. (Allgem. Weinztg. 1889. 303; VNa. **4**. 340.) PROSK.

**M. Vizern**, *Über die Analyse der Glycerinsorten des Handels.* Mit Ausnahme von zwei Methoden (BENEDIKT und CANTOR, sowie HEHNER (**88**. 1250; **89**. I. 398) können alle anderen vorgeschlagenen Methoden der Unters. von Rohglycerin, keinen Anspruch auf Genauigkeit machen. Man hat auch versucht, aus D. und K. den Glyceringehalt festzustellen; wie aber Verss. des Vf. erwiesen, ist diese Methode ebenfalls unzuverlässg. So ergaben z. B. ein:

| | |
|---|---|
| 74,55 %ig. Glycerin $D^{15}$. 1,285, K. 133° | 80,75 %ig. Glycerin $D^{15}$. 1,293, K. 144° |
| 74,75 %ig. „ „ 1,297, „ 130° | 81,70 %ig. „ „ 1,297, „ 148° |
| 78,80 %ig. „ „ 1,299, „ 142° | 81,75 %ig. „ „ 1,318, „ 150° |
| 80,0 %ig. „ „ 1,291, „ 137° | |

Vf. macht dabei auf seine früher veröffentlichte Methode (**90**. I. 361) aufmerksam. (JPCh. [5.] **21**. 345—47. 1/4.) PROSKAUER.

**F. M. Horn**, *Analysen von Schuhwichse.* Die Fettbestimmung führt man durch Auskochen einer Probe mit W., — wobei man zugleich die in W. l. Stoffe bestimmen kann — und Extrahieren des in W. unl. Rückstandes mit Chlf. aus. Der hierbei verbleibende Rückstand wird verascht. Die Gewichtsdifferenz dieser drei Bestandteile von 100 giebt die Kohle an. Alsdann bestimmt man die Mineralstoffe in einer besonderen Probe. Im wss. Auszug der Wichse wird der Invertzucker nach HERZFELD, das Glycerin nach BENEDIKT und CANTOR, und die freie Säure (Schwefelsäure oder Essigsäure), bezw. die flüchtige Säure durch Abdestillieren im Wasserdampfstrome u. Titrieren festgestellt. Eine Wichse enthielt: $Ca_3(PO_4)_2$ 21,06 %, Gips 3,02 %, Sand 3,7 %, Kohle 2,41 %, Fettsäuren und Glyceride eines Thrans 6,08 %, Invertzucker 3,47 %, Glycerin 0,75 %, Essigsäure 2,10 %, freie $H_2SO_4$ 1,01 %, W. 56,40 %. Hieraus ergiebt sich als Rezept: 80 g Melasse werden mit 14 g $H_2SO_4$ oder 10 g Essigsäure vermischt und in das Gemisch 280 g feines Spodium, welches mit 60 g Thran übergossen wurde, eingetragen; dann wird W. bis zur gewünschten Konzentration zugefügt. (ZNH. **4**. 60—63.) PROSKAUER.

**L. Vignon**, *Analyse der Speisewässer für Dampfkessel.* (Msc. [4.] **4**. 247—54 und 349—54. — C. **90**. I. 449.) ARENDT.

## Patente.

**R. C. Thompson**, St. Helens, *Gewinnung von Zinn, Lot und dergleichen aus Weifsblechabfällen.* Behufs Gewinnung von Zinn, Lot und dergleichen aus Weifsblechabfällen werden diese Abfälle bis über den Schmelzpunkt der sie überziehenden Metalle und Metalllegierungen unter Verwendung von solchen Gasen und Flüssigkeiten erhitzt, welche keinen oxydierenden Einfluſs auf die gewinnenden Metalle ausüben. Als Gase sollen daher vorzugsweise Wasserstoff, Stickstoff etc. Anwendung finden. Als Fll., deren Siedepunkt höher liegen muſs, als der Schmelzpunkt des Zinns, will Erfinder Palmöl und das unter dem Namen „Cylinderöl" bekannte Petroleum benutzen. Diese Stoffe gelangen durch die mit Perforationen versehene hohle Welle *C* in die mit Schüttelvorrichtung *D* versehene perforierte Trommel *B*, die zur Aufnahme der Abfälle dient. Die zur Erhitzung dienenden Gase u. Fll. entweichen durch Öffnung *a* aus dem Mantel *A*, während das abgeschmolzene Zinn durch *d* abfliefst. (Pbl. **11**. 318; DRP. 50735. 27/6. 89.)

**O. Löwe**, Erfurt, *Darstellung wohlschmeckenden Wassers durch Destillation.* Das schlecht schmeckende W. — Seewasser, Leitungswasser — erhält einen Zusatz von Oxalsäure oder Zucker. Das bei der dann folgenden Destillation erhaltene W. ist wohlschmeckend. (Pbl. **11**. 289; DRP. 51 320. 28/4. 89.)

**A. K. Reinfeld**, Wien, *Darstellung leicht abhebbarer Metallniederschläge auf galvanoplastischem Wege.* Die Druckplatte oder eine beliebige geeignete Form wird zuerst mit einem Nickelüberzug versehen, oder man verwendet mit Nickel legierte Platten, da Nickel nur in geringem Grade die Eigenschaft besitzt, galvanoplastische Ndd. festzuhalten. Unterwirft man die Nickeloberfläche überdies einer Behandlung mit oxydierenden Körpern (Chromaten, Manganaten) oder seifenartigen Mischungen (Fett- und Harzsäuren in Verb. mit alkalischen Körpern), zum Zwecke, dieselbe von vertieften Stellen zu befreien und vollständig glatt zu machen, so verliert sie die genannte Eigenschaft vollkommen, und es wird möglich, leicht abhebbare Metallniederschläge von nur 1—2 Tausendstel Millimeter Dicke herzustellen. (Pbl. **11**. 320; DRP. 50 890. 22/11. 88.)

**H. Erdmann**, Halle a. d. S., *Färben von Haaren und Federn.* Anstatt der im Hauptpatent genannten Diamine werden p-Amidophenol, s-Triamidophenol, 1 = 5. Dioxynaphtalin (F. des Acetats 160°) oder Mischungen dieser Körper zum Braun- oder Schwarzfärben von Kopf- und Barthaar des Menschen angewandt, und zwar in Kombination mit Oxydationsmitteln (auch der Luft) oder mit Chinon u. Toluchinon, welche Körper sich gleicherweise auch mit den Diaminen des Hauptpatents zu braunen bis schwarzen Farbstoffen auf Haaren u. Federn kombinieren lassen. (Pbl. **11**. 311; DRP. 51 073. 6/7. 89. — Zus.-Pat. zu 47 349. 26/10. 88. — **89**. II. 431.)

**Farbenfabriken, vorm. F. Bayer & Co.**, Elberfeld, *Darstellung neuer Tanninverbindungen und Verwendung derselben für Druckereizwecke.* Zur Darst. von Tanninglycerid oder Tanninglykosid erhitzt man Tannin, eventuell im Vakuum, in molekularen Verhältnissen mit Glycerin oder Glykose (Traubenzucker) beispielsweise 50 kg Tannin mit 30 kg Traubenzucker, so lange auf 100° C., bis die unter Wasserabspaltung eintretende Rk. vollendet ist. Das Tanninglykosid wird als fester Körper beschrieben, welcher mit W. einen Sirup bildet und auch in verd. Essigsäure leicht l. ist. Das Tanninglycerid soll einen farblosen oder nach stärkerer Erhitzung schwach bräunlich gefärbten Sirup darstellen. Bei Anwendung dieser Verbb. statt des Tannins selbst in der Zeugdruckerei soll beim Dämpfen Tannin im Entstehungszustande (in stadu nascendi) zur Wirkung gelangen. Man stellt aus dem Tanninglykosid und Tanninglycerid durch Mischen mit basischen Farbstoffen fertige Zeugdruckfarben her, welche im Gegensatz zu den bisherigen Tanninfarben sich nicht bei längerem Stehen unter Bildung der Tanninfarblacke zersetzen. (Pbl. **11**. 312; DRP. 51 122. 6/7. 89.)

**A. Leonhardt & Co.**, Mühlheim, Hessen, *Darstellung von schwarzen Farbstoffen durch Einwirkung der Nitrosoderivate tertiärer aromatischer Amine auf Oxydiphenylamine.* Dimethyl-, bez. Diäthylanilin werden in die Nitrosoverb. übergeführt, abfiltriert u. abgepreſst. Den Preſskuchen giebt man zu einer alkoholischen oder essigsauren Lsg. von m-Oxydiphenylamin, m-Oxyphenyl-p-tolylamin, m-Oxyphenylxylylamin oder Äthoxy-m-oxydiphenylamin u. erhitzt zum Sieden. Die alsbald eintretende Rk. geht ohne weitere Wärmezufuhr zu Ende. Nach Neutralisation des nebenher entstandenen Amidodimethylanilins durch Salzsäure wird der gebildete Farbstoff mit Chlorzink und Kochsalz ausgefällt. Die bei den verschiedenen Kombinationen entstehenden Farbstoffe sind in W. leicht lösliche, schwarze Pulver, welche tannierte Baumwolle echt schwarz färben; ihre Nüancen differieren nur unbedeutend. (Pbl. **11**. 182; DRP. 50 612. 5/1. 89.)

**Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation**, Berlin. *Darstellung von Farbstoffen durch Kondensation von Methylbenzylanilinsulfosäure oder Äthylbenzylanilinsulfosäure mit aromatischen Aldehyden und Oxydation der so erhaltenen Leukosulfosäuren.* Die Sulfosäuren des Methyl-, resp. Äthylbenzylanilins lassen sich mit groſser Leichtigkeit und ohne besondere Kondensationsmittel mit aromatischen Aldehyden zu Leukosulfosäuren kondensieren, welche durch Oxydation in Farbstoffe übergehen. Benzaldehyd liefert hierbei grüne (Säuregrün) und Dimethyl-p-amidobenzaldehyd violette (Säureviolett) Farbstoffe. (Pbl. **11**. 252. DRP. 50 782. 9/4. 89.)

**Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning**, Höchst a./M. *Darstellung von wasserlöslichen Farbstoffen.* Das in der Indulinschmelze bei Temperaturen unter 130° entstehende rotviolette, in W. schwer l. Indulin B von der Zus. $C_{24}H_{18}N_4$ wird durch Erhitzen mit p- oder m-Phenylendiamin, bez. m- oder p-Toluylendiamin auf 150—190° in indulinartige Farbstoffe (Indulin G) übergeführt, welche ll. in k. W. sind. (Pbl. **11**. 252. DRP. 50819. 29/1. 89.)

**L. Cassella u. Co.**, Frankfurt a./M. *Darstellung schwarzfärbender Azofarbstoffe.* In dem Verfahren der Patente 39029 und 40977 zur Darst. schwarz färbender Wollfarbstoffe von dem allgemeinen Typus:

$$R'—N{=}N—C_{10}H_6—N{=}N—R''$$
$$(\alpha_1) \qquad (\alpha_2)$$

lassen sich die bisher an Stelle von R'' verwendeten Komponenten ersetzen durch: $\beta$-Naphtylamin-$\delta$-disulfosäure, $\alpha$-Naphtylaminsulfosäuren (Pat. 40571 und 45776); während für R'' die $\beta$-Naphtol-$\delta$-disulfosäure, $\alpha$-Naphtoldisulfosäuren (Pat. 40571 u. 45776), Naphtoldisulfosäure (Pat. 33281), $\beta_1\beta_4$-Dioxynaphtalin und $\alpha$- u. $\beta$-Naphtylamin angewendet werden. (Pbl. **11**. 252. DRP. 50907. 13/12. 88. — Zus.-Pat. zu 39029. 3/7. 85; **37**. 617.)

**Farbenfabriken, vorm. F. Bayer u. Co.**, Elberfeld. *Darstellung gelber bis orangeroter und brauner, die Baumwolle direkt färbender Azofarbstoffe.* Durch Ersatz der Diazoverbb. von Benzidin, Tolidin, Diamidodixylyl in dem Verfahren der Patente 31658, 32958, 44797 und 44906 durch diejenige des Diamidophenyltolyls, welche letztere Base von der Firma Geigy in Basel durch Kondensation von Nitrobenzol und o-Toluidin mit Natronlauge, Reduktion des zunächst gebildeten Azoxykörpers und Umlagerung der entstandenen Hydrazoverb. erhalten worden ist, werden gelbe bis orangerote und braune, direkt färbende Diazofarbstoffe erhalten, welche sich infolge des geringen Unterschiedes in der chemischen Konstitution von den nach obigen Patenten zu erhaltenden Farbstoffen auch nur wenig unterscheiden. (Pbl. **11**. 292. DRP. 50983. 27/11. 88.)

## Notizen.

**Böhme**, *I. Cementuntersuchungen aus den Betriebsjahren 1887/88 und 1888/89.* (MTBerl. **8**. 22.)

**Böhme**, *Cementuntersuchungen aus den Betriebsjahren 1887/88* und *1888/89.* (MTBerl. **8**. 22—49.)

**Kraus**, *Versuche im Hopfenversuchsgarten zu Spalt im Jahre 1888.* (Nach den Berichten des Landwirtschaftslehrers Behr u. Magistratsrat Jahn.) Allgem. Brauer- u. Hopfenztg. **1889**. Nr. 75. 1045—46; Bied. **19**. 183—86.)

**Putensen**, *Anbauversuche mit Rotklee und Kleegrasgemengen.* (Deutsche landwirtsch. Presse. (Hannoversche Land- u. Forstw. Ztg. **42**. 843—47; Bied. **19**. 180—83.)

**Edg. von Boyen**, *Zur Raffinierung schwerer Paraffinöle des Braunkohlenteers. I.* (ChZ. **14**. 267—69.)

**Edg. von Boyen**, *Zur Raffinierung schwerer Paraffinöle des Braunkohlenteers.* (Forts. u. Schluſs.) (ChZ. **14**. 289—91.)

**A. Martens**, *Entwurf zu einer Schmieröl-Probiermaschine.* (MTBerl. **8**. 1—8.)

**W. Herzberg**, *Papierprüfung und Praxis.* (MTBerl. **8**. 8—19.)

**H. Puchner**, *Untersuchungen über die Kohäreszenz der Bodenarten.* (Forschungen auf dem Gebiete der Agrikulturphysik **12**. 195—241; Bied. **19**. 151—62.)

**M. Märker** u. **A. v. Dunker**, *Die Ergebnisse der unter der Leitung der agrikulturchemischen Versuchsstation Halle ausgeführten Anbauversuche mit verschiedenen Zuckerrübenspielarten.* (Magdeb. Ztg. 1890. Nr. 618 u. ff.; Bied. **19**. 186—94; **90**. I. 616.)

Schluſs der Redaktion: den 6. Mai 1890.

# Chemisches Central-Blatt.

1890 Band I. No. 22. 28. Mai.


## Allgemeine und physikalische Chemie.

**Ward Coldridge**, *Über die elektrischen und chemischen Eigenschaften des Zinnchlorids und über die Bedeutung der erhaltenen Resultate auf die Probleme der elektrolytischen Leitung und der chemischen Wirkung. I. Experimentelle Beobachtungen.* Trockenes Zinnchlorid hat K. 112°; es ist ein vollkommener Nichtleiter bei allen Temperaturen bis zum K. Wurde freies Chlor darin gelöst, so blieb das Isolierungsvermögen das gleiche. Trockenes HCl-Gas bewirkt eine schwache Leitungsfähigkeit. Wird trockener $H_2S$ in $SnCl_4$ geleitet, so bildet sich ein wenig der Verb. $SnCl_4 + 5H_2S$, die sich in weifsen Krystallen, ähnlich denen von $SnCl_4 + 5H_2O$ ausscheidet. Die von den Krystallen gesonderte Fl. enthielt noch viel $H_2S$, der sich bei der Erhitzung verflüchtigte; bei 112° ging reines $SnCl_4$ über, u. es blieb ein geringer Rückstand zurück, der Zinnsulfid enthielt. Die Ggw. von $H_2S$ in dem $SnCl_4$ erhöhte dessen Leitungsvermögen nicht.

Von Fll. mischt sich Chlf. leicht mit $SnCl_4$; die Mischung ist ein Nichtleiter. Wird absoluter Alkohol mit $SnCl_4$ gemischt, so scheidet sich ein im Überschufs von A. l. Körper der wahrscheinlichen Zus. $SnCl_4 + 5C_2H_5OH$ aus. Die Lsg. des Alkoholats in A. ist ein guter Leiter; dabei findet keine Entwickelung von Gas oder Abscheidung von Zinn statt; es bildet sich aber Zinnchlorür und das frei gewordene Chlor bildet vermutlich mit dem A. Substitutionsprodd. Mit trockenem Äther bildet $SnCl_4$ die Verb. $SnCl_4 + 2(C_2H_5)_2O$, die sich in überschüssigem Ä. l.; die Lsg. ist ein Leiter, u. es bildet sich beim Passieren des Stromes Zinnchlorür. Eine Lsg. von $SnCl_4$ in konz. wss. HCl-Lsg. ist ein guter Leiter. Feste Körper, wie das Hydrat $SnCl_4 + 5H_2O$, das Sulfhydrat $SnCl_4 + 5H_2S$, NaCl und das Doppelsalz $2NH_4Cl + SnCl_4$ l. sich in $SnCl_4$ nicht und bewirken keine Erhöhung von dessen Leitungsfähigkeit. (PMg. [5.] **29**. 383—94; Cambridge Emmanuel College.) Bodl.

**Walther Rathenau**, *Die Absorption des Lichtes in Metallen.* Es wurden die Spiegel von Gold, Silber, Platin, Eisen, Nickel mittels eines von Stenger konstruierten Sektorenphotometers auf ihre Extinktionskoeffizienten untersucht. (Diss. Berlin. [23/10. 89.] Physik. Inst. Berlin.) Proskauer.

**Walter Lobach**, *Die anomale Rotationsdispersion in Eisen, Kobalt und Nickel.* Aus seinen Unterss. folgert Vf. den Satz, dafs die Rotationsdispersion in Fe, Ni u. Co anomal ist; bei Fe ist sie am stärksten, geringer bei Ni und noch kleiner im Verhältnisse zur Drehung bei Co. (Diss. Berlin. [29/3.] Phys. Inst. Berlin.) Prosk.

**G. C. Schmidt**, *Über die Volumänderung beim Lösen von Salzen in Wasser.* Das Molekularvolum der Salze nimmt mit zunehmender Verdünnung ab, bis es einen für jedes Salz konstanten Wert erreicht. Vf. hat aus den Bestimmungen von Kohlrausch das Molekularvolum der folgenden Salze in 5%iger Lsg. berechnet.

| | $D_{18}$. | Molekularvolum | | $D_{18}$. | Molekularvolum |
|---|---|---|---|---|---|
| KCl | 1,0308 | 30,02 | $KC_2H_3O_2$ | 1,0224 | 54,38 |
| KJ | 1,0369 | 47,8 | $K_2SO_4$ | 1,0395 | 48,69 |
| KBr | 1,0357 | 37 | NaCl | 1,0345 | 19,49 |
| $KNO_3$ | 1,0305 | 41,69 | NaJ | 1,0389 | 37,7 |

| | $D_{18°}$ | Molekularvolum | | $D_{18°}$ | Molekularvolum |
|---|---|---|---|---|---|
| $NaNO_3$ | 1,0327 | 31,20 | $NH_4NO_3$ | 1,0190 | 50,19 |
| $Na_2SO_4$ | 1,0453 | 19 | $BaCl_2$ | 1,0445 | 30,76 |
| $NaC_2H_3O_2$ | 1,0246 | 43,66 | $Ba(NO_3)_2$ | 1,0340 | 56,65 |
| LiCl | 1,0274 | 19,82 | $CuCl_2$ | 1,0409 | 15,89 |
| LiJ | 1,0361 | 40,69 | $Cu(NO_3)_2$ | 1,0387 | 41,74 |
| $NH_4Cl$ | 1,0142 | 38,51 | $SrCl_2$ | 1,0443 | 24,01 |
| $NH_4J$ | 1,0308 | 58,21 | $Mg(NO_3)_2$ | 1,0378 | 40,3 |

Die meisten Salze besitzen rücksichtlich ihrer Molekularvolume additive Eigenschaften; es ist z. B. KJ—KCl = 17,78 angenähert gleich der Differenz NaJ—NaCl = 18,21. Dies Verhalten steht mit dem nach der ARRHENIUS'schen Dissociationshypothese zu erwartenden in Einklang. Wo die Werte wie bei $Mg(NO_3)_2$, $MgSO_4$, $CuSO_4$, $ZnSO_4$ keine genügende Übereinstimmung mit der Rechnung zeigen, liegt das an unvollkommener Dissociation in der gewählten Verdünnung, wie sie bei den nämlichen Salzen auch durch andere Beobachtungen erwiesen ist. (MCh. **11**. 35 bis 41. [6/2.*].) BODLÄNDER.

**Berthelot** und **P. Petit**, *Thermische Untersuchungen über die isomeren Nitrocampher und über den Cyancampher.* (An. [6.] **20**. 5—12. — C. **89**. II. 366.) AR.

**Berthelot** und **P. Petit**, *Tierische Wärme und Bildungs- und Verbrennungswärme des Harnstoffes.* (An. [6.] **20**. 13—20. — C. **90**. I. 79.) ARENDT.

**Iw. Ossipoff**, *Über die Verbrennungswärmen einiger organischer Isomeren.* Bei Bestimmung der Verbrennungswärmen isomerer organischer Säuren erhielten Vf. (**89**. I. 740; II. 17. 550. 552. 736; **90**. I. 518) und STOHMANN (**89**. II. 734) teils übereinstimmende, teils verschiedene Resultate. Bezüglich der Fumar- und Maleïnsäure stehen die vom Vf. gefundenen Zahlen in der Mitte derer von LOUGUININE und STOHMANN:

| | LOUGUININE | STOHMANN | OSSIPOFF |
|---|---|---|---|
| Fumarsäure | 317,6 Cal. | 320,1 Cal. | 317,3 Cal. |
| Maleïnsäure | 331,1 „ | 326,3 „ | 325,6 „ |

und glaubt Vf., daſs die Abweichung bei Maleïnsäure (LOUGUININE) von Spuren von anwesendem Maleïnsäureanhydrid und die Abweichung bei Fumarsäure (STOHMANN) von einem nicht ganz reinen Präparate herrühre. Gröſsere Unterschiede finden sich z. B. bei den isomeren Dimethylbernsteinsäuren, $C_6H_{10}O_4$, für welche Vf. folgende Zahlen fand:

$\alpha$-Säure (F. 123°) 643,9 Cal. und $\beta$-Säure (F. 192°) 650,6 Cal.,

während STOHMANN für die symmetrische Säure 671,0 Cal. und für die unsymmetrische Säure 671,7 Cal. feststellte, welch letztere Werte mit dem für Säuren $C_6H_{10}O_4$ wahrscheinlichen von ca. 670 Cal. sehr nahe übereinstimmen. Es sind daher zur Aufklärung dieser Verhältnisse weitere Unterss. nötig. Zum Schlusse erwähnt Vf. folgende interessante Relation: Sind $Q_1$ und $Q_2$ ($Q_1 > Q_2$) die Verbrennungswärmen zweier isomerer Säuren, so ist:

$$\frac{(Q_1 - Q_2)100}{\frac{Q_1 + Q_2}{2}} = k,$$

der Wert von k in einigen Fällen ziemlich konstant, in anderen fast Null. k = ca. 2,4 lieferten nach den Zahlen des Vf's. z. B. Maleïnsäure und Fumarsäure, Teraconsäure und Terebinsäure, $\alpha$-Nitrocampher u. Phenonitrocampher (BERTHELOT und PETIT), wonach es scheint, daſs die Isomerie der Fumar- und Maleïnsäure mit der der Nitrocampher oder der Teracon- und Terebinsäure vergleichbar ist. (Jpr. [2] **41**. 424—28. 27/3. [Febr.] Charkow.) WACHTER.

**Berthelot** und **André**, *Bildungswärme und Reaktionen des Hydroxylamins.* Zur Bestimmung der Bildungswärme gingen Vff. von der Zers. des krystallisierten salpetersauren Hydroxylamins durch Einw. von Wärme aus. Das von KAHLBAUM dargestellte Salz schm. bei 48°, bleibt überschmolzen, ist in W. sl. und sehr hygroskopisch. In seinem 50fachen Gewichte Wasser gelöst, absorbiert das Gramm-Mol. —5,93 Cal., die Bildungswärme aus Base und Säure ist +9,2 Cal. Das salpetersaure Hydroxylamin wurde in der kalorimetrischen Bombe durch Verbrennung mittels Naphtalin zers., wobei sich etwas Salpetersäure bildet, welche von W. im Innern der Bombe aufgefangen und bestimmt werden mufs. Nach der Operation zieht man von der entwickelten Wärme die ab, welche dem verbrannten Naphtalin und der entstandenen Salpetersäure entspricht. Man erhält auf diese Weise für die Zers. des salpetersauren Hydroxylamins in Stickstoff, Sauerstoff und W. nach:

$$NO_6H.NH_3O_2 = N + 2H_2O_2 \text{ (flüssig)} + O_4$$

für 1 g 535,5 cal oder für das Gramm-Mol. bei konstantem Vol. 51,41 Cal. und für konstanten Druck 50,29 Cal. Aus dieser Zahl, der bekannten Bildungswärme der Salpetersäure, der Bildungswärme des salpetersauren Hydroxylamins aus Base und Säure etc. folgt für die Bild. des Hydroxylamins in verd. Lsg.:

$$N + H_3 + O_2 + \text{Wasser} = NH_3O_2 \text{ verdünnt} + 23{,}8 \text{ Cal.}$$

Vff. stellen nunmehr die Bildungswärmen des Hydroxylamins und seiner Salze neben die des Ammoniaks und seiner Salze in Cal.:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Hydroxylamin gel.: $N+H_3+O_2$ | +23,8 | Ammoniak gelöst | +21,0 |
| Nitrat: $N+H_3+O_2+NO_6H$ verd. = Salz gelöst | +33,0 | $N + H_3 + NO_6H$ verd. = Salz gelöst | +33,4 |
| „ $N_2+H_4+O_3$ = Salz gel. | +81,8 | $N_2 + H_4 + O_6$ = Salz gelöst | +82,2 |
| „ „ = Salz fest | +87,7 | „ = Salz fest | +88,4 |
| Chlorhydrat: $N+H_3+O_2+HCl$ verd. = Salz gelöst | +33,0 | $N + H_3 + HCl$ verd. = Salz gelöst | +33,4 |
| „ $N+H_4+O_2+Cl$ Salz gelöst | +72,3 | $N + H_4 + Cl$ Salz gelöst | +72,7 |
| „ Salz fest | +75,9 | Salz fest | +76,6 |
| Sulfat: $N + H_3 + O_2 + SO_4H$ verd. = Salz gel. | +34,6 | $N + H_3 + SO_4H$ verd. = Salz gelöst | +35,5 |
| „ $N + H_4 + S + O_6$ = Salz gelöst | +139,6 | $N + H_4 + S + O_4$ = Salz gelöst | +140,5 |
| Salz fest | +140,1 | Salz fest | +141,7 |

Man ersieht aus dem Vergleiche dieser Zahlen, dafs Ammoniak und Hydroxylamin wie deren Salze sich aus den Elementen unter Entwickelung sehr naheliegender Wärmemengen bilden, und dafs die Wärme, welche bei der Umwandlung von Ammoniak in Hydroxylamin frei wird, keineswegs einer Oxydation im eigentlichen Sinne entspricht. Bei der Oxydation des Äthylens zu gewöhnlichem Aldehyd werden z. B. frei +66 Cal., bei der des Camphens zu Campher +78 Cal. u. s. w. Die Umwandlung des Ammoniaks in Hydroxylamin und folglich die chemische Funktion des letzteren haben also eine ganz besondere Eigentümlichkeit.

Geht man bei der Bildung des Hydroxylamins vom Stickstoffdioxyd aus, so hat man $NO_2 + H_3 = NH_3O_2$ verd. entwickelt +45,4 Cal. Die Reduktion eines Nitrokörpers zu Hydroxylamin durch Wasserstoff entwickelt natürlich viel weniger Wärme als die Reduktion zu Ammoniak, nämlich weniger um die Bildungswärme eines Mol. $H_2O_2$, d. h. um 69 Cal. Diese Thatsache erklärt, warum die Bild. des Hydroxylamins mit besonderer Vorsicht ausgeführt werden mufs, um das Ziel nicht zu überschreiten.

Die bei den hauptsächlichsten Umwandlungen des Hydroxylamins entwickelten Wärmemengen sind die folgenden: *Zers. durch konz. Kali*, $NH_2O_2$ gelöst = $^1/_2 N$ + $^1/_2 NH_3$ gelöst + $H_2O_2$ entwickelt +52,2 Cal. (nach älteren unvollkommneren Bestimmungen des Vf's. +57). *Zers. durch konz. Ammoniak*, $NH_2O_2 = ^1/_2 NO + ^1/_2 NH_3 + 1^1/_2 HO$ entwickelt + 43,6 Cal., wenn NO Gas, +45,0 Cal., wenn NO gelöst. Diese Zers. ist langsam und erfolgt in der Kälte, sie entwickelt weniger Wärme als die vorige, woraus sich erklärt, daſs diese vorzugsweise erfolgt, sobald die Temperatur sich erhöht oder die begleitenden Rkk. energischer sind. Die einfache Auflösung in N, H und W.: $NH_2O_2 = N + H + H_2O_2$ würde ungefähr dieselbe Wärme (+45,2 Cal.) entwickeln, was die so energische reduzierende Wirkung des Hydroxylamins erklärt. *Zersetzung des salpetersauren Hydroxylamins durch Wärme*, $NO_3NH_4$ fest = $N_2 + 2H_2O_2 + O_4$ entwickelt +50,3 Cal., wenn $H_2O_2$ flüssig, +30,9 Cal., wenn $H_2O_2$ Gas. Die Wärmemengen mit salpetersaurem Ammoniak sind nahezu dieselben. Die Zers. beider Salze, sowie überhaupt der Explosivkörper erfolgt nach verschiedenen, von den Umständen abhängigen Rkk., die oft gleichzeitig erfolgen, z. B.:

Bild. von Stickoxydul: $N_2O_2 + 2H_2O_2$ flüssig + $O_2$ + 29,7 Cal.; $H_2O_2$ Gas +10,3 Cal.
Bild. v. Stickstoffdioxyd: $NO_2 + 2H_2O_2$ flüssig + 8,1 „ $H_2O_2$ „ —11,3 „.

Letztere Rk. ist endothermisch, sie scheint teilweise einzutreten, wenn man das Nitrat bei niederer Temperatur zers. und führt zur Bild. von Salpetersäure, indem das $NO_2$ sich nachträglich auf Kosten des Sauerstoffes oxydiert. Diese nach und nach erfolgende Rk. durch den äuſseren O muſs von der unterschieden werden, welche direkt das salpetersaure Hydroxylamin in Salpetersäure und freien N umwandelt:

$5(NO_3H.NH_2O_2) = 4NO_3H + 8H_2O_2 + 6N + 61{,}25$ Cal. × 5 (W. flüssig, Säure verd.)

*Einwirkung des Sauerstoffes.* Die folgenden Zahlen beziehen sich auf die Umwandlung des Hydroxylamins in Stickstoff und seine verschiedenen Oxyde:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $NH_2O_2$ verd. + O = 3HO | flüssig + N | +79,7 Cal. | +79,7 Cal. |
| „ + $O_2$ = 3HO | + NO Gas | +69,4 „ | +34,7 „ |
| Untersalpetrige Säure verdünnt | = $^1/_2$ $N_2O_2$ | +51,0 „ | +25,5 „ |
| $NH_2O_2$ verd. + $O_3$ = 3HO | + $NO_2$ | +58,1 „ | +19,4 „ |
| „ + $O_4$ = 3HO | + $NO_2$ verd. | +75,5 „ | +18,9 „ |
| „ + $O_5$ = 3HO | + $NO_4$ Gas | +77,1 „ | +15,4 „ |
| „ + $O_6$ = 3HO | + $NO_5$ verd. | +95,0 „ | +15,8 „. |

Die letzte Kolumne bezieht sich auf 1 Atom O. Endlich entwickelt die Einw. des Wasserstoffes unter Bildung von Ammoniak und W.: $NH_2O_2$ verd. + $H_2$ = $NH_3$ verd. + $H_2O_2$ beinahe dieselbe Wärmemenge, wie mit freiem Sauerstoff, nämlich 69 — 2,8 = +66,2 Cal. (Cr. **110**. 830—36. [21/4.*].) SACHSSE.

**De Forcrand**, *Darstellung und Bildungswärme des Natriumerythrats.* Zur Darst. dieser Verb. läſst man ein Natriumalkoholat auf Erythrit einwirken. Man l. 122 g (1 Äq.) Erythrit in 800 g reinem wasserfreien Methylalkohol in der Siedehitze und setzt dazu eine Lsg. von 23 g Na in 300—350 g Methylalkohol. Das Gemenge wird 5—6 Stunden am Rückfluſskühler erhitzt und dann im H-Strome destilliert. Der Rückstand wird auf Porzellanplatten, vor Luft geschützt, getrocknet. Die Analyse ergab $C_8H_9NaO_8.C_2H_4O_2$. Die Substanz wird nun im H-Strome auf 115° bis zum konstanten Gewichte erhitzt. Der Rückstand ist $C_8H_9NaO_8$, ein weiſses, sehr hygroskopisches Pulver. Die Lösungswärme desselben in W. (1 Äq. = 144 g in 4 l) bei 13° war 0,89 Cal., woraus man ableitet:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_8H_{10}O_8$ fest + NaO fest | = HO fest + $C_8H_9NaO_8$ fest | | +22,815 Cal. |
| $C_8H_{10}O_8$ fest + $NaHO_2$ fest | = $H_2O_2$ fest + $C_8H_9NaO_8$ fest | | + 5,81 „ |
| $C_8H_{10}O_8$ fest + Na fest | = H Gas + $C_8H_9NaO_8$ fest | | +37,7 „. |

Diese drei Zahlen müssen mit denen verglichen werden, welche die anderen Alkohole bei denselben Rkk. geben:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Methylalkohol | +18,32 | + 1,32 | +33,19 |
| Glykol | +24,22 | + 7,13 | +39,10 |
| Glycerin | +29,02 | +12,02 | +43,90. |

Man sieht, daſs das regelmäſsige Ansteigen bei dem Glycerin aufhört. Der Erythrit muſs also in seinem festen Alkoholat weniger sauer sein als das Glycerin. Dagegen geht in gelöstem Zustande die Progression noch selbst über den Erythrit hinaus und bis zum Mannit, d. h. der gelöste Erythrit ist saurer, als das gelöste Glycerin. Der Erythrit giebt nämlich mit Natron in verd. Lsg. bei +13°: $C_4H_{10}O_4$ (1 Äq. = 2 l) + NaO (1 Äq. = 2 l) + 0,69 Cal., während man früher für dieselben Verdünnungen gefunden hat für:

$H_2O_2$ −0,06; $C_2H_4O_2$ +0,11; $C_4H_6O_4$ +0,28; $C_6H_8O_6$ +0,37,

und Berthelot für Mannit $C_{12}H_{14}O_{12}$ die Zahl +1,08 erhalten hat.

Diese Anomalie hängt sicher mit dem physikalischen Zustande des Erythrits zusammen, der als fester Körper mit dem flüssigen Zustande der anderen Alkohole nicht vergleichbar ist. (Cr. **110**. 859—62. [21/4.*].) Sachsse.

## Anorganische Chemie.

**A. Pedler**, *Über die Explosion von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff mit Luft und Stickstoff.* Läſst man ein Gemisch von $H_2S$, Luft und Sauerstoff explodieren, so bilden sich nur die normalen Prodd. $SO_2$ u. W. Läſst man aber Dampf von $CS_2$ mit Luft u. Sauerstoff explodieren, so wird ein nicht unbeträchtlicher Teil des Stickstoffs der Luft oxydiert, und nach beendeter Explosion findet weitere Kontraktion statt; indem sich unter dem kombinierten Einfluſs von W. u. Stickoxyden Schwefelsäureverbb. (Kammerkrystalle etc.) bilden. (JChS. [17/4.*]; ChN. **61**. 214. 2/5.) Bodländer.

**A. Pedler**, *Die Wirkung von Chlor auf Wasser im Licht und die Wirkung des Lichts auf einige Chlorsäuren.* Vf. setzte in zugeschmolzenen Röhren Gemische von Chlor mit wechselnden Mengen W. dem intensiven tropischen Sonnenlichte (in Calcutta) aus. Betrug das Verhältnis von Chlor zu W. 1 Molekül : 64 Molekülen, so trat nach monatelanger Belichtung keine Zers. des W. ein. Bei dem Verhältnis $Cl_2 : 88 H_2O$, setzten sich 29% des Chlors mit W. unter Bildung von Sauersoff, HCl und einer geringen Menge einer Chlorsauerstoffverb. um. Bei dem Verhältnis $150 H_2O : Cl_2$ wirkten nur 50% des Chlors auf W. zersetzend ein, bei $400 H_2O$ auf 1 Mol. $Cl_2$ 80%. Das bei 30—32° gesättigte Chlorw. enthält $780 H_2O$ auf ein $Cl_2$; im direkten Sonnenlicht findet fast vollkommene Umsetzung nach der Gleichung $2 H_2O + 2 Cl_2 = O_2 + 4 HCl$ statt u. es bildet sich nur eine geringe Menge Chlorsäure; im hellen zerstreuten Tageslicht an der Südseite eines Hauses bildet sich mehr unterchlorige oder Chlorsäure als im direkten Sonnenlicht; im zerstreuten Tageslichte an der Nordseite eines Hauses wurde ein Teil des Chlors in Sauerstoffverbb. übergeführt, und es entwickelte sich kein Sauerstoff. Chlorige Säure und Wasserstoffsuperoxyd wurden nicht nachgewiesen. Werden verd. Lsgg. von unterchloriger Säure belichtet, so bildet sich Chlorsäure u. Sauerstoff, und von dem letzteren um so mehr, je intensiver das Licht ist. Chlorsäurelsgg. erleiden keine Umsetzung. (JChS. [17/4.*]; ChN. **61**. 213. 2/5.) Bodländer.

**T. E. Thorpe** u. **A. E. Tutton**, *Phosphortrioxyd.* Das Phosphortrioxyd, $P_2O_3$, hat F. 22,5° E. 21° und K. 173° in einer Atmosphäre von $N_2$ oder $CO_2$. Die DD. entspricht einem Molekül $P_4O_6$ analog dem des Arsenigsäureanhydrids, $As_4O_6$, und

des Antimonigsäureanhydrids, $Sb_4O_6$. Auch die Gefrierpunktserniedrigung, die es in Bzl. gelöst hervorbringt, führt zu der Formel $P_4O_6$. Bei Erhitzung auf 300—440° findet Zers. in Phosphor u. Phosphortetroxyd statt $2P_4O_6 = 3P_2O_4 + 2P$. Im Licht wird es schnell gelb bis dunkelrot gefärbt; frisch stellt es eine schneeweiße Krystallmasse dar. Beim Erstarren der geschmolzenen Verb. entstehen zuweilen zolllange Säulen, die monoklin zu sein scheinen und bei denen die Symmetrieebene Ebene der optischen Axen ist. $D_4^{24.8}$ des geschmolzenen $P_4O_6$ ist 1,9358; ihre Ausdehnung wird durch die Gleichung ausgedrükt $V = 1 + 0{,}0_3913\,77\,t - 0{,}0_6111\,75\,t^2 + 0{,}0_838607\,t^3$. Aus D. beim K. 1,6859 ergiebt sich das spezifische Volum zu 130,5; unter der Annahme, daſs alle Sauerstoffatome im Phosphortrioxyd einfach gebunden sind, aber das Atomvolum 7,8 haben, folgt, daſs das Atomvolum des Phosphors im $P_4O_6$ 20,9 ist, also gleich dem des freien Phosphors. Das Brechungsvermögen wird durch die Gleichung ausgedrückt $\mu = 1{,}5171 + \frac{817\,670}{\lambda^2} - \frac{316\,590\,000\,000}{\lambda^4}$; die Beobachtungen wurden mit Lithium-, Natrium-, Thalliumlicht und dem Licht der drei Wasserstofflinien C, F und G angestellt.

Kaltes W. greift $P_4O_6$ nur wenig unter Bildung von phosphoriger Säure an; h. W. bewirkt mit explosionsartiger Heftigkeit Umsetzung in das rote Suboxyd, Phosphorsäure und an der Luft verbrennenden Phosphorwasserstoff. Kaustische Alkalien wirken ähnlich. Wird A. vorsichtig mit $P_4O_6$ vereinigt, so bildet sich *diäthylphosphorige Säure*, $P(OC_2H_5)_2.OH$, eine bei 184—185° sdd., unangenehm riechende Fl. vom $D_4^{16.5}$ 1,0749. An der Luft oxydiert sich $P_4O_6$ schnell zu $P_2O_5$; unter vermindertem Druck tritt dabei schwaches Leuchten ein. Mit warmem Sauerstoff findet die Verb. unter heftiger Flammenerscheinung statt. In Berührung mit Ozon glüht $P_4O_6$ bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck. Wird Chlor über das gekühlte $P_4O_6$ geleitet, so entsteht Phosphoroxychlorid u. m-Phosphorylchlorid, $P_4O_6 + 4Cl_2 = 2POCl_3 + 2PO_2Cl$.

Physiologisch hat $P_4O_6$ heftig giftige Wirkung und Vff. glauben, daſs die dem Phosphor zugeschriebenen Wirkungen auf die Glykogenbildung in der Leber, auf den Stoffwechsel u. auf die Knochen dem in Phosphorstreichholzfabriken stets vorhandenen $P_4O_6$ zukommen. $P_4O_6$ entsteht in reichlicher Menge, wenn man einen Luftstrom über Phosphor und darauf durch eine gut gekühlte enge Röhre streichen läſst. — Die Verss. werden fortgesetzt. (LChS. [17/4.*]; ChN. **61**. 212—13. 2/5.) BODLÄNDER.

**A. Pedler**, *Wirkung des Lichtes auf Phosphor und über einige Eigenschaften des „amorphen" Phosphors.* Der durch schwache Erwärmung von gewöhnlichem Phosphor dargestellte sogen. amorphe Phosphor ist nicht amorph, sondern identisch mit dem rhomboëdrischen oder metallischen Phosphor, der durch Lösen von Phosphor in Blei bei hohen Temperaturen erhalten wird. Auch die durch Einw. von Licht auf gewöhnlichen Phosphor erhaltene Modifikation ist wahrscheinlich nicht amorph. — Wird Phosphor in Berührung mit sauerstoffhaltigen Fll., wie z. B. A., dem Lichte ausgesetzt, so findet Einw. beider Substanzen aufeinander statt. — Die Umwandlung von rotem in gewöhnlichen Phosphor findet weder bei verminderten noch bei Atmosphärendruck bei 260° statt; erst oberhalb 358° erfolgt im Vakuum die Umwandlung und ist bei Temperaturen bis zu 445° noch eine sehr schwache. — Roter Phosphor ist nicht, wie allgemein angenommen wird, an der Luft beständig. (LChS. [17/4.*]; ChN. **61**. 214. 2/5.) BODLÄNDER.

**George Watson**, *Einige Beobachtungen über Fällung.* Gieſst man eine durch konz. HCl bewirkte Lsg. von Antimonchlorür in viel W., so findet eine Fällung von basischem Antimonchlorür erst dann statt, wenn man die Wandungen des Gefäſses mit dem Glasstabe reibt. Läſst man nun absetzen, gieſst die klare Fl. von dem krystallinischen Nd. ab, fügt W. und darauf die Lsg. des Antimonchlorürs zu und schüttelt längere Zeit, so scheidet sich das sämtliche Antimon als krystallinischer

Nd. aus. In einem Parallelversuche, bei welchem gleichviel W. mit gleichviel Antimonchlorür in einem anderen Gefäfse, in welchem sich kein Nd. befand, ebenso lange geschüttelt wurde, fand keine Ausscheidung statt. Ein ähnliches Ergebnis erhält man, wenn man W. mit Chlorcalciumlösung und darauf mit Dinatriumphosphat versetzt; auch hier bildet sich beim Schütteln nur dann der Nd., wenn bereits ausgeschiedenes Calciumphosphat der Lsg. zugefügt wird. Vf. glaubt, dafs diese Erscheinungen mit denen übersättigter Lsgg. vergleichbar seien, und dafs in beiden Fällen die Ausscheidung der Krystalle durch Polymerisation bedingt wird, welche durch die Ggw. von Krystallen derselben Substanz eingeleitet und befördert wird. (ChN. **61**. 207.) BODLÄNDER.

**G. Brügelmann**, *Beiträge zur Charakteristik der alkalischen Erden (incl. Magnesia) und des Zinkoxydes.* Durch Zers. der Nitrate in der Hitze erhielt Vf. die Oxyde CaO (D. 3,25), SrO (D. 4,75) und BaO (D. 5,72) in regulären Würfeln, ZnO (D. 5,78) in hexagonalen, vielfach symmetrische Durchwachsungszwillinge und Hemimorphismus zeigenden Pyramiden, CdO nach SCHÜLER in Oktaëdern, und MgO (D. 3,38) nicht amorph, sondern krystallitisch. Durch Zers. der Carbonate, am besten in bedeckten Platintiegeln erhielt Vf. CaO (D. 3,26), MgO (D. 3,48) und ZnO (D. 5,42) amorph, SrO (D. 4,45) dagegen krystallitisch; in der nämlichen Form erhielt Vf. diese Oxyde auch durch Zers. der Hydrate in der Hitze. BaO macht eine Ausnahme hiervon (vergl. vorstehendes Referat). SrO sieht, wie BaO, im reinsten Zustande rein weifs aus. BaO vermag innerhalb der Zersetzungstemperaturen des Hydrates und Carbonates $CO_2$ nicht zu binden, während umgekehrt $BaCO_3$ in denselben Temperaturlagen $CO_2$ noch nicht abgiebt. Führt man die Zers. des Hydrates schnell bei Weifsglut durch, so ist man vor einer Verunreinigung mit $CO_2$ selbst bei längerem Glühen gesichert. Wie in Bezug auf das Atomgewicht steht SrO auch in Bezug auf D. nahezu in der Mitte zwischen CaO und BaO. Es gaben sich fernerhin die unters. (bis auf MgO, das nur deutlich krystallitisch erhalten wurde), infolge Zers. der Nitrate deutlich krystallisierenden Oxyde CaO, ZnO, SrO, CdO und BaO als die Oxyde der mittleren Elemente der zweiten Familie des periodischen Systemes zu erkennen. Vf. weist noch besonders darauf hin, dafs die krystallisierten Oxyde aus dem geschmolzenen Ausgangsmateriale direkt in Krystallform übergehen, also nicht durch molekulare Umlagerung der amorphen Modifikationen entstehen. Gegenüber der Beobachtung regulär krystallisierten CaO durch A. LEVALLOIS u. S. MEUNIER macht Vf. Prioritätsrechte geltend. (ZA. **29**. 126—29. Düsseldorf.) HEFELMANN.

**G. Brügelmann**, *Über eine neue katalytische Erscheinung und über den Dimorphismus des Barytes.* Vf. hatte früher beobachtet, dafs BaO, aus Hydrat im Thon- oder Graphittiegel dargestellt, in wahrscheinlich hexagonalen Nadeln von D. 5,32 erhalten wird. Stellt man BaO dagegen im Platintiegel, ebenfalls aus Hydrat dar, so resultiert das Oxyd in regulären Krystallen von D. 5,74, und zwar allem Anscheine nach infolge katalytischer Wirkung des Metalles. Vf. hatte früher gezeigt, dafs BaO, aus $Ba(NO_3)_2$ durch Glühen abgeschieden, in regulären Würfeln von D. 5,72 erhalten wird. BaO ist demnach dimorph, und die aus $Ba(NO_3)_2$ und aus Hydrat im Platintiegel darst. Präparate sind demnach als identisch anzusehen. Vf. macht noch darauf aufmerksam, dafs reines BaO, entgegen der bisherigen Annahme, nicht grauweifs, sondern rein weifs ist. (ZA. **29**. 123—26. Düsseldorf.) HEFELMANN.

**Klobb**, *Verbindungen des Ammoniaks mit Permanganaten.* Vf. beschreibt die Salze von Kupfer, Zink und Nickel, welche der Formel $(MnO_4)_2R.4NH_3$ entsprechen. (BPar. [3.] **3**. 499. [28/3.*].) SACHSSE.

**A. Gorgeu**, *Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Manganoxyde.* Wie man annimmt, wird dabei das Wasserstoffsuperoxyd sofort in O und W. zers., während das Mangansuperoxyd unverändert zurückbleibt. Nach den Beobachtungen des Vf's.

sind die Erscheinungen nicht immer so einfach. In Berührung mit reinem krystallisierten Mangandioxyd ist die Zers. des Wasserstoffsuperoxydes nicht augenblicklich, sondern verlangt ungefähr eine Stunde, die Einw. auf das Dioxyd ist verschieden, je nachdem das Superoxyd schwach alkal. oder mehr oder minder sauer ist. Nachdem das wasserfreie Dioxyd 2—3 Äq. Superoxyd, welche einen schwachen Überschufs von Baryt enthalten, zers. hat, hat es in Bezug auf Hydratation oder Oxydation keine Veränderung erfahren. Dagegen wird die Zers. desselben Dioxyds bei Berührung mit angesäuertem Superoxyd merkbar, umsomehr, je stärker die Säuerung ist. Mangandioxydhydrat, auf kaltem Wege bereitet, zers. Superoxyd augenblicklich und erleidet dabei selbst eine Änderung, die im Verhältnisse zu dem angewandten Wasserstoffsuperoxyd wächst. Bei einem gewissen Oxydationszustande des Mangans wird die Einw. auf das Superoxyd Null. Dieser Zustand wird erreicht, wenn das Dioxyd zu $MnO_2 2MnO$ geworden ist. Hieraus mufs man schliefsen, dafs, wenn Wasserstoffsuperoxyd oxydierend auf Manganoxydulhydrat einwirkt, diese Oxydation nicht höher als bis zu $Mn_3O_4$ gehen würde. Der Vers. bestätigte indessen diese Voraussicht nicht, da die Oxydation bis auf $Mn_2O_3$ und darüber stieg. (Cr. **110**. 857 bis 859. [21/4.*].) SACHSSE.

**G. Geisenheimer**, *Darstellung von Iridiumdioxyd.* Da das metallische Iridium sich auf nassem Wege schwer angreifen läfst, so suchte Vf. nach einer einfachen Verb. des Metalles, welche dasselbe bei der Darst. der Verbb. ersetzen kann. Das von VAUQUELIN und DEBRAY dargestellte Kaliumiridat, $IrO_2.4KO.2HO$, wird mit seinem 15fachen Gewichte eines nach äquivalenten Verhältnissen hergestellten Gemisches von KCl und KBr eine Stunde lang im Platintiegel erhitzt, wobei sich die Prismen des ersteren vollständig in feine mikroskopische Nadeln von braunrotem Glanze verwandeln. Man wäscht die Schmelze mit W. und endlich mit Königswasser aus, um die geringe, nicht umgewandelte Menge des Iridats zu entfernen. Der Rückstand besteht aus reinem krystallisierten Iridiumdioxyd, $IrO_2$. Dieselbe Verb., aber im amorphen Zustande, erhält man, wenn man metallisches Iridium bei Luftzutritt oder im O-Strome auf Rotglut erhitzt. In beiden Zuständen ist das bei hoher Temperatur erhaltene Dioxyd auf nassem Wege unangreifbar, man mufs daher das Hydrat darstellen. Hierzu behandelt man das Kaliumiridat mit Chlorammonium, oder man erhitzt 3 g Iridium zwei bis drei Stunden im Goldtiegel auf Rotglut mit 10 g Ätznatron und 3 g Natronnitrat. Die erkaltete M. wird mit sd. W. aufgenommen und der Rückstand mit verd. Chlorammoniumlsg. ausgewaschen. (Cr. **110**. 855—57. [21/4.*].) SACHSSE.

## Organische Chemie.

**Wladesco**, *Bestandteile des Holzgeistes.* Vf. hat Methylpropylketon gefunden, welches durch Hydrogenation in Methyläthylcarbinol verwandelt wurde. Durch Einw. von Phosphorchlorid auf diesen Körper entstand ein chlorhaltiges Amylen, welches durch alkohol. Kali in Propylacetylen verwandelt wurde. Ebenso wurde im Holzgeiste Methyläthylketon gefunden. (BPar. [3.] **3**. 498. [28/3.*].) SACHSSE.

**Thomas Farrington**, *Über die Mischungen von Äthylalkohol und Wasser.* Die gröfste Temperatursteigerung beim Vermischen von A. mit W. ist 10°; sie wird erreicht, wenn Mischungen mit 28—50 Volumprozent. dargestellt werden, und schwankt innerhalb dieser Grenzen nur wenig. — Vf. bestimmte den Brechungsexponenten von W. zu 1,3320, A. (D. 0,7978) 1,3645, A. von 50 Volumprozent. (D. 0,9348) zu 1,3611 und A. von 33⅓ Volumprozent. (D. 0,9610) zu 1,352. (Es ist nicht angegeben, auf welche Wellenlänge sich die Zahlen beziehen. Ref.) — Aus zwei sehr rohen Ausflufsversuchen ergiebt sich nur eine Bestätigung der längst bekannten Thatsache, dafs

die innere Reibung von Gemischen von A. und W. gröfser ist als die ihrer Komponenten. (ChN. **61**. 208.) BODLÄNDER.

**Couturier**, *Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Pinakon.* Aufser Pinakolin wurde ein KW-stoff, $C_6H_{10}$, *β-Dipropylen*, erhalten, welcher bei 69,5° sd. und sich weder mit Kupferchlorür, noch mit ammoniakalischem Silbernitrat verbindet. Mit Br entsteht eine bei 113—114° schm. Verb. $C_6H_{10}Br_4$. Dieser KW-stoff bildet sich auch durch Einw. von Säureanhydriden auf Pinakolin. Essigsäureanhydrid gab aufser diesen KW-stoff den Diäthyläther des Pinakons, $C_6H_{12}(OCOCH_3)_2$, F. 63—65°, unl. in W., l. in A. u. Ä. (BPar. [3.] **3**. 499. [28/3.*].) SACHSSE.

**F. S. Kipping**, *Die Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Fettsäuren.* Wie Stearon aus Stearinsäure (**90**. I. 670) kann auch Dihexylketon, $(C_6H_{13})_2CO$, aus Heptylsäure durch Einw. von Phosphorsäureanhydrid bereitet werden. Die Eigenschaften desselben stimmen mit den von USLAR u. SEEKAMP (A. **106**. 179) angegebenen überein. Sein Hydroxim und sein Hydrazon wurden als gelbe Öle erhalten. Durch Zufügung eines grofsen Überschusses von Natrium zu einer Lsg. des Ketons wurde *Dihexylcarbinol* bereitet; dasselbe krystalliert aus verd. A. in Tafeln vom F. 41—42°. (LChS. [17/4.*]; ChN. **61**. 218. 2/5.) BODLÄNDER.

**Ch. Cloez**, *Oxytetrinsäure.* Verf. erinnert daran, dafs GORBOW (**88**. 243) die Identität der Oxytetrinsäure mit der Mesakonsäure ausgesprochen habe. Vf. bestätigt dieselbe u. erklärt die Entstehung der Mesakonsäure durch folgende Rkk.:

$$CHBr_2.CO.CH(CH_3)CO_2C_2H_5 + 2H_2O =$$
$$CHO.CO.CH(CH_3).CO_2H + C_2H_6O + 2HBr.$$
$$CHO.CO.CH(CH_3).CO_2H = CO_2H.CH.OH.CH(CH_3).CO_2H.$$
$$CO_2H.CHOH.CH(CH_3).CO_2H = CO_2H.CH:C(CH_3)CO_2H + H_2O.$$

Wenn diese Rkk. genau sind, so mufs der Dibromacetylessigäther unter denselben Bedingungen Fumarsäure geben, was Vf. untersuchen wird (vgl. **90**. I. 798). (BPar. [3.] **3**. 499. [28/3.*].) SACHSSE.

**O. Jaehne**, *Beiträge zur Kenntnis phosphorigsaurer Alkylverbindungen.* Der *Phosphorigsäureäthyläther*, $P(OC_2H_5)_3$ (K. 192—195°, im Wasserstoffstrome 189 bis 192°), welcher neben A., dem von GEUTHER (A. **224**. 274) beschriebenen Ä., $P_2O_5C_{14}H_{36}$ (K. 155—158°) und etwas Phosphorsäureäther (K. 203° im Wasserstoffstrome) in der Hauptmenge bei der Einw. von Phosphortrichlorid auf vollständig krystallalkoholfreies Natriumäthylat nach der Gleichung:

$$3NaOC_2H_5 + PCl_3 = P(OC_2H_5)_3 + 3NaCl$$

entsteht, zeigt folgendes Verhalten:

1. *Natriumalkoholat* wirkt beim Erhitzen auf 150—190° unter Bild. von ätherphosphorigsaurem Natrium, A. und Äthylen nach der Gleichung:

$$P(OC_2H_5)_3 + NaOC_2H_5 = P(OC_2H_5)_3 + NaOH + C_2H_4 =$$
$$P(OC_2H_5)_2ONa + C_2H_5OH + C_2H_4.$$

Auf den Ä. $P_2O_5C_{14}H_{36}$ (s. o.) wirkt Natriumalkoholat nicht ein, so dafs die Entstehung desselben nicht auf einem Mangel an Natriumalkoholat beruht.

2. *Acetylchlorid* oder *Essigsäureanhydrid* wirken auf Phosphorigsäureäther beim Erhitzen (190°) unter Bild. von *Metaphosphorigsäureäther*, $POOC_2H_5$, wahrscheinlich nach den Gleichungen:

$$P(OC_2H_5)_3 + CH_3COCl = C_2H_5Cl + CH_3COOC_2H_5 + POOC_2H_5$$

und:

$$P(OC_2H_5)_3 + (C_2H_3O)_2O = 2C_2H_3O_2C_2H_5 + POOC_2H_5.$$

Zu bemerken ist, daſs MENSCHUTKIN (A. **139**. 352) bei der gleichen Rk. den entstehenden Körper für eine acetophosphorige Säure hielt; derselbe spaltet sich jedoch nur in Äthyl und phosphorige Säure.

3. *Acetamid* liefert beim Erhitzen mit Phosphorigsäureäther neben Essigsäureäthyläther (K. 71—74°), wahrscheinlich Diäthylphosphorigsäureamid (K. 150—160°, nach der Gleichung:

$$P(OC_2H_5)_3 + CH_3CONH_2 = CH_3.COO.C_2H_5 + P(OC_2H_5)_2NH_2.$$

Aufser dem Äthyläther wurden vom Vf. mittels Natriumalkoholat und $PCl_3$ noch folgende Ä. dargestellt: a. *Methylphosphorigsäureäther*, $P(OCH_3)_3$ (K. 185°, im Wasserstoffstrome 182—185°, $D^{15}$ 1,1785), stark lichtbrechende, bei der Destillation beträchtlich zersetzliche Fl. b. *Propylphosphorigsäureäther*, $P(OC_3H_7)_3$ (K. 240° unter geringer Zers., 235—240° im Wasserstoffstrome, $D^{15}$ 1,004), gelbl. Fl. c. *Isobutylphosphorigsäureäther*, $P(OC_4H_9)_3$ (K. 248—255°, im Wasserstoffstrome 246—248°, $D^{15}$ 0,952), eine ziemlich beständige gelbliche Fl. d. *Isoamylphosphorigsäureäther*, $P(OC_5H_{11})_3$ (K. 270—275°, im Wasserstoffstrome 265—270°, $D^{15}$ 0,9005), und ist der von RAILTON angegebene K. 236° demnach unrichtig. Nebenher entstehender A. ist auf eine Wechselwirkung zwischen Alkoholat und Phosphorigsäureester zurückzuführen. (A. **256**. 269 bis 285. 26/3. [29/8. 89.] Jena. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

**P. Galewsky**, *Zur Kenntnis der Einwirkung des Ammoniaks auf Di- und Trihalogensubstitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe.* Nach UDRANSKY u. BAUMANN (**88**. 1371) können Diamine aus sehr verd. wss. Lsg. durch Benzoylchlorid und verd. NaOH als Benzoylverbb. abgeschieden werden. Vf. hat die Rk. benutzt, um festzustellen, ob aus Alkylenbromiden und alkoh. $NH_3$ schon in der Kälte Diamine entstehen. Dies ist beim Äthylenbromid der Fall, nicht mehr beim Propylenbromid, wo Erwärmen notwendig ist. Aus Allyltribromid entsteht bereits in der Kälte ein Bromallylamin, welches mit dem von PAAL und HERMANN (**90**. I. 216) identisch ist. (B. **23**. 1066—69. 28/4. [9/4.] Freiburg i. B. BAUMANN's Lab.) WAGNER.

**A. Berg**, *Chlorderivate der Amylamine.* Durch Einw. von Hypochloriten auf die Chlorhydrate von Mono- und Diamylamin hat Verf. das *Monochloramylamin*, $NC_5H_{11}.H.Cl$, das *Dichloramylamin*, $NC_5H_{11}.Cl_2$, u. das *Chlordiamylamin*, $N(C_5H_{11})_2Cl$ erhalten. Die Verbb. sind ölige in W. unl., in A. und Ä. l. Fll. mit angenehmem Geruch. Das Einatmen der Dämpfe verursacht Kopfschmerzen und Schwindel. Sie sind wenig beständig und zersetzen sich leicht durch Wärme, häufig mit schwacher Explosion. Behandelt man sie in äther. Lsg. mit gasförmiger HCl, so entwickeln sie Chlor und man erhält das Chlorhydrat der Ausgangsbase:

$$NC_5H_{11}.HCl + 2HCl = 2Cl + HCl.NC_5H_{11}.H_2.$$

Das *Monochloramylamin* erhält man durch Behandlung einer neutralen Lsg. des Amylaminchlorhydrats mit einer neutralen Lsg. von Na-Hypochlorit, welche 1 Mol. Cl auf 1 Mol. des Chlorhydrats enthält. Die aufschwimmende ölige Fl. wird abgetrennt, gewaschen und über wasserfreiem Na-Sulfat getrocknet. $D_0$. 0,968. Die Fl. wird bald fest u. giebt Dichloramylamin, Amylaminchlorhydrat und eine noch nicht näher untersuchte Fl. Dieselbe Zers. findet unter heftigem Aufschäumen statt, wenn man einige Tropfen der Fl. erhitzt. Säuren zers. das Monochloramylamin in Amylamin u. Dichloramylamin. Das *Dichloramylamin* erhält man auf diese Weise durch Einw. verd. Säuren auf die vorige Verb. oder durch Behandlung einer Lsg. des Amylaminchlorhydrats mit Na-Hypochlorit (2 Mol. aktives Cl auf 1 Mol. des Chlorhydrats), noch leichter aber nach dem Verfahren, welches TSCHERNIAK (**76**. 53. 243) zur Darst. des Dichloräthylamins angewandt hat. Dasselbe ist eine goldgelbe, ölige Fl. von stark reizendem Geruche. Die Verb. hält sich in reinem Zustande gut. $D_0$. 1,063, K. 49° unter 14 mm, 58° unter 22 mm, 142° bei Atmosphärendruck unter

Zers. Ein Gemenge eines Mol. Dichloramylamin und 2 Mol. Amylamin erhitzt sich, wird zum Teil fest und giebt Amylaminchlorhydrat und eine noch zu untersuchende Fl. Das *Chlordiamylamin* erhält man leicht durch Behandlung einer warmen Lsg. von Diamylaminchlorhydrat (1 Mol.) mit Na-Hypochlorit (1 Mol. aktives Cl). Farblose, ölige Fl. von schwachem Geruch, $D^0$. 0,897, bei —20° fest. Beim Erhitzen lebhafte Zers. K. 89° unter 12 mm Druck. Mit Amylamin vermischt, reagiert die Verb. in der Kälte nicht, in der Wärme wird das Gemenge fest. (Cr. **110**. 862 bis 865. [21/4.*].) SACHSSE.

**E. Duvillier**, *Einwirkung von Trimethylamin auf Bromisovaleriansäureäther.* Um das Valeryltrimethylbetaïn zu erhalten, liefs Vf. im geschlossenen Gefäfse bei 90° einem Überschufs von Trimethylamin in alkohol. Lsg. auf den Bromisovaleriansäureäther mehrere Stunden einwirken. Beim Erkalten bildet sich eine reichliche Krystallisation von Trimethylaminbromhydrat, welche abfiltriert wird. Das Filtrat behandelt man mit Baryt, um dieses Salz vollständig zu zers., fällt genau mit Schwefelsäure und destilliert. Es geht eine saure Fl. über, und es bleibt ein Rückstand, den man so genau wie möglich mit Silberoxyd behandelt, um HBr zu entfernen. Man erhält eine alkal. Fl., welche mit Platinchlorid reichlich das Chloroplatinat von Tetramethylammonium liefert. Aus der Mutterlauge dieses Salzes erhält man durch methodische Krystallisation ein anderes, ebenfalls in W. wl. u. in A. unl. Chloroplatinat, dessen Zus. dem des methylierten Valerylbetaïns entspricht (s. nebenstehende Formel). Die oben erwähnte saure Fl., welche man durch Destillation erhält, besteht aus einem Gemenge von Dimethylacrylsäure, $(CH_3)_2$: C:CH.CO.OH, und Isovaleriansäure. (BPar. [3.] **3**. 507—8.) SACHSSE.

$$\left[\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH.CH.CO.OH\right]_{Cl.N.(CH_3)_2}.PtCl_4 + 4H_2O$$

**E. Duvillier**, *Einwirkung von Äthyljodid auf Amidosäuren. I. Einwirkung auf Amido-α-buttersäure.* Man mischt zu einer Lsg. der Säure in alkoh. Kali Jodäthyl und kocht am Rückflufskühler, wobei sich Krystalle von Jodkalium abscheiden und die Fl. saure Rk. annimmt. Letztere wird von Zeit zu Zeit durch vorsichtigen Zusatz von alkoh. Kali beseitigt. Sobald die alkal. Rk. bleibend wird, unterbricht man das Kochen, läfst erkalten, wobei KJ krystallisiert, welches durch Filtrieren entfernt wird. Man vertreibt den A., nimmt den Rückstand mit W. auf, behandelt mit Kieselfluorwasserstoff, um das Kali zu entfernen, dann mit Baryt, um den Überschufs dieser Säure zu beseitigen. Man fällt dann genau mit Schwefelsäure aus, behandelt dann mit Silberoxyd, wobei man einen Überschufs vermeidet, um das Jod zu entfernen und die Base in Freiheit zu setzen. Endlich dampft man auf dem Wasserbade ein. Man sieht hierbei zum Schlusse Dämpfe erscheinen, welche sich an den Wandungen des Gefäfses zu einem weifsen, zerfliefslichen Schnee kondensieren. Der Verdampfungsrückstand wird nun in A. gelöst, wobei er sich fast vollständig l. zum Zeichen, dafs die Umwandlung der Amidobuttersäure vollständig war, und dafs sich keine Monäthylamidobuttersäure gebildet hat, welche in k. A. beinahe unl. ist. Die alkoh. Lsg. wird eingedampft, mit W. aufgenommen und mit Kupferoxydhydrat behandelt; beim Erkalten erhält man *Kupferdiäthylamidobutyrat*, $[CH_3.CH_2.CH.N(C_2H_5)_2.CO.O]_2Cu$, welches Vf. schon früher (**85**. 326) beschrieben hat.

II. *Einwirkung von Äthyljodid auf Alanin.* Dieselbe wurde unter etwas anderen Bedingungen vorgenommen. Man läfst in geschlossenem Gefäfse bei 100° auf 1 Mol. Alanin, in alkoh. Kali gelöst, einen beträchtlichen Überschufs von Jodäthyl einwirken, welches man nach und nach zusetzt, nachdem man jedesmal vorher die Acidität des Gemenges durch alkoh. Kali neutralisiert hat. Die weitere Behandlung mit Kieselfluorwasserstoffsäure, Baryt, Schwefelsäure und Silberoxyd etc. bleibt dieselbe. Man erhält zuletzt Kupferdiäthylamidopropionat, $[CH_3.CH.N(C_2H_5)_2.CO.O]_2Cu + H_2O$ (vgl. **89**. II. 402). (BPar. [3.] **3**. 503—7.) SACHSSE.

**G. Ciamician** u. **P. Silber**, *Über einige Derivate des Dichlormaleïnimids.* (Gz. **20**. 33—42. — C. **89**. II. 493.) AREND.

**C. U. Zanetti**, *Über einige Derivate der tertiären Pyrrole.* (Gz. **20**. 64—69. — C. **89**. II. 586. 912.) AREND.

**F. Anderlini**, *Über einige Derivate des Pyrrolins.* (Gz. **20**. 69—73. — C. **89**. II. 586. 912.) AREND.

**G. Ciamician** und **C. U. Zanetti**, *Über die Umwandlung des Pyrrols in Tetramethylendiamin.* (Gz. **20**. 73—84. — C. **89**. II. 585.) AREND.

**Karl Seubert** und **William Pollard**, *Dampfdichte und Schmelzpunkt des Jodcyans.* Die Verb. schm. bei 146,5° und erstarrt bei 142,5°. DD. wurde nach V. MEYER's Methode teils im Anilindampf, teils bei 250° bestimmt und entsprechend der Formel JCN. Bei diesen Temperaturen tritt schon teilweise Dissociation in $J_2$ und $(CN)_2$ ein, was aber die Verss. nicht beeinflufst. (B. **23**. 1062—65. 28/4. [9/4.] Tübingen. Univ.-Lab.) WAGNER.

**H. Limpricht**, *Über die Hydrazobenzoldisulfosäure.* Vf. hat früher Verbb., die bei Reduktion der m-Nitrobenzolsulfosäure entstehen, als Azoxy-, Azo- und Hydrazobenzolsulfosäure beschreiben lassen (H. III. 1208). Dafs die letzte Säure thatsächlich Benzidindisulfosäure sei und aus der eigentlichen Hydrazobenzoldisulfosäure durch die Einw. der Mineralsäuren entstehe, hat SCHULTZ (H. III. 1041) zuerst vermutet. Vf. schliefst sich dem an und hat versucht, die Hydrazobenzoldisulfosäure zu isolieren. Er erhielt sie aus m-azobenzolsulfosaurem Blei durch $H_2S$ zugleich mit m-Amidobenzolsulfosäure u. Benzidindisulfosäure, sie bildet leicht in W. und A. l. Nadeln, Mineralsäuren bilden Benzidinsulfosäure, sie wirkt stark reduzierend, beim Verdampfen der alk. Lsg. geht sie in Azobenzoldisulfosäure über. $BaC_{12}N_2H_{12}(SO_3)_2 + 2H_2O$ (?) mkr. Blättchen; $K_2C_{12}N_2H_{12}(SO_3)_2 + H_2O$, hellgelbe Krystalle. (B. **23**. 1052—57. 28/4. [12/4.] Greifswald.) WAGNER.

**Adolf Hand**, *Zur Metamerie frage bei Abkömmlingen des Benzols.* Die von FITTICA (B. **19**. 2632) gegen den vom Vf. wiederholten Vers. der Darst. des vierten Monobromphenols erhobenen Einwände werden vom Vf. als wenig begründet betrachtet, da bei fraglicher Rk. keine wesentliche Temperaturerhöhung eintrat, u. auch bei der Destillation bis 210° nur ganz wenig Bromäthyl neben wenig W. überging, sobald vorher der A. und das überschüssige Brom entfernt worden war. Hinsichtlich des sogen. *zweiten Monobrombenzols* (FITTICA, B. **18**. 2634) zeigte die vom Vf. genau nach der Vorschrift ausgeführte Wiederholung des FITTICA'schen Versuches, dafs das Rohprod., welches molekulare Doppelverbb. des neuen Brombenzols mit Benzol enthalten sollte, bei der Rektifikation in reines, nur ganz wenig bromhaltiges Benzol (K. 78—80°) in ein Prod. (K. 40—80°, Hauptmenge aus Bromäthyl bestehend), und wenig gewöhnliches Brombenzol (K. gegen 140°) getrennt werden kann. Ein vom Vf. dargestelltes Gemisch von reinem Bromäthyl und reinem Benzol zeigte denselben K. 60—66°, D. 1,1600, denselben Bromgehalt 42,6% und auch Zahlen bei der Elementaranalyse, wie es die aus aus dem Prod. (K. 40—80°) (s. o.) gewonnene Fraktion K. 60—66°, welche das neue „zweite Monobrombenzol" enthalten mufste, ergab. Es ist somit das von FITTICA gefundene „zweite Monobrombenzol" nur ein Gemenge von Benzol und Bromäthyl mit zufällig demselben Bromgehalte wie im Brombenzol. (A. **256**. 264—68. 26/3. [29/8. 89.] Jena. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

**R. Lespieau**, *Nitrierung des Propylbenzols.* Als Prodd. der Einw. von Salpeterschwefelsäure auf Propylbenzol hat man bisher nur Fll. erhalten. Läfst man das Gemenge mehrere Stunden sd., und fügt man so lange Salpetersäure hinzu, als noch rote Dämpfe auftreten, so erhält man beim Abkühlen Krystalle, welche nach dem Filtrieren und Auswaschen weifs werden und bei 236° schm. Dasselbe Resultat er-

hält man mit Isopropylbenzol. Das krystallinische Prod. besteht aus der bei 238° schm. p-Nitrobenzoësäure. In der von den Krystallen getrennten Fl. finden sich ölige Prodd., unter welchen wahrscheinlich Mononitropropylbenzol ist. (BPar. [3.] **3**. 502.) SACHSSE.

**G. Ciamician** u. **P. Silber**, *Untersuchungen über das Apiol.* (Gz. **20**. 42—54. — C. **89**. II. 589.) AEENDT.

**Louis Hugounenq**, *Chlornitroanisole. Dichlormononitroanisol.* Man läfst zur Darst. dieser Verb. auf Dichloranisol, $C_6H_2Cl_2OCH_3(OCH_3:Cl:Cl = 1:2:4)$, das fünffache Gewicht rauchende, auf +2 bis 3° abgekühlte Salpetersäure einwirken. Setzt man kleine Mengen des Dichloranisols zu der Säure, so vollzieht sich die Lsg. ruhig, ohne Entwickelung roter Dämpfe. Man gießt dann die Lsg. in k. W. u. erhält dadurch die Abscheidung eines rasch festwerdenden Öles. Aus A. umkrystallisiert, erhält man kaum gelblich gefärbte Nadeln, welche bei 44° schm. und bei 260° unter leichter Zers. sd., unl. in W. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure entsteht das bekannte, bei 121° schm. Dichlornitrophenol, wonach das entsprechende Anisol die Formel $C_6H_2Cl_2(NO_2)OCH_3$ erhält, in welcher $OCH_3:Cl:Cl:NO_2 = 1.2.4.7$.

*Dichlordinitroanisol.* Läfst man auf den oben geschilderten Körper während drei Stunden bei 70—80° ein Gemenge von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure einwirken, so erhält man das Dichlordinitroanisol, $C_6HCl_2(NO_2)_2O.CH_3$, in schwach gelb gefärbten Prismen, welche bei 68° schm., unl. in W., ll. in A., Ä., Chlf. und Bzl. Das Trinitroderivat läfst sich auch bei verlängerter Einw. der Salpeterschwefelsäure nicht erhalten.

*Trichlormononitroanisol.* Man läfst bei gewöhnlicher Temperatur das Trichloranisol, $C_6H_2Cl_3.OCH_3(OCH_3:Cl:Cl:Cl = 1.2.4.6)$, mit dem sechsfachen Gewichte rauchender Salpetersäure, vermischt mit der gleichen Menge Schwefelsäure, mehrere Tage zusammen stehen. Durch W. gefällt und aus A. umkrystallisiert, erhält man die genannte Verb. $C_6HCl_3(NO_2)OCH_3$ in schwach gelben Nadeln, welche bei 48,5° schm. und bei 270° unter Zers. sd.

*Trichlordinitroanisol.* Man verfährt ebenso wie bei dem Trichlormononitroanisol, nur dafs man auf 70—80° erhitzt. Die Verb. schm. bei 95—96° und ist unl. in W., wl. in k. A., leichter in h. A., l. in Bzl., Ä., Chlf. (BPar. [3.] **3**. 518—21.) SACHSSE.

**A. Bistrzycki**, *Über die Einwirkung von o-Diaminen auf Phtalaldehydsäure.* Vf. hat früher Opiansäure auf o-Diamine wirken lassen (**88**. 1353) u. nun die Einw. einer einfacheren Aldehydsäure studiert, um über jene Rk. Aufschlufs zu erhalten. Er fand, dafs 1 Mol. Diamin auf 1 Mol. Phtalaldehydsäure (**87**. 853) z. B. nach:

$$C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2 + C_6H_4{<}^{COOH}_{CHO} = C_{15}H_{12}O_2N_2 + H_2O + H_2$$

wirkt. Wahrscheinlich entsteht zunächst:

$$C_6H_3(CH_3){<}^{NH}_{NH}{>}CH.C_6H_4.COOH \quad \text{oder} \quad C_6H_3(CH_3){<}^{N=CH.C_6H_3.COOH}_{NH_2}$$

u. daraus die amidinartige Verb. $C_6H_2(CH_3){<}^{N}_{NH}{>}C.C_6H_4.COOH$, ähnlich wie aus o-Toluylendiamin u. Isobutylaldehyd Isobutenyldiamidotoluol, $C_6H_3(CH_3){<}^{N}_{NH}{>}C.C_9H_7$, entsteht (H. HINSBERG **87**. 928). Der freiwerdende H erzeugt Nebenreaktionen.

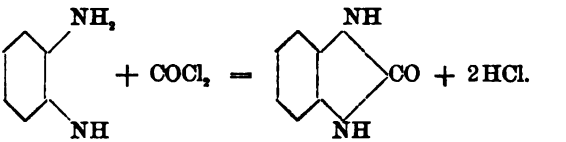
*Toluylenamidinbenzenyl-o-carbonsäure*, $CH_3.C_6H_2{<}^{N}_{NH}{>}C.C_6H_4.COOH$, entsteht beim Vermischen der h. wss. Lsgg. von Phtalaldehydsäure und o-Toluylendiamin (1:3:4) als hellorangener Nd., langsamer in alkoh. Lsg., weifse Nadeln aus A., F. 258° unter Zers., kl. in W., Chlf., Aceton, Ä., Toluol, swl. in sd. A., ll. in

Eg. und Mineralsäuren, sowie Alkali. Weiter sind erhalten: *Bromtoluylenamidinbenzenyl-o-carbonsäure*, $CH_3.C_6H_2Br<\overset{N}{NH}>C.C_6H_4.COOH$ (aus m-Brom-m p-toluylendiamin s. u.); *Phenylenamidinbenzenyl-o-carbonsäure*, $C_6H_4<\overset{N}{NH}>C.C_6H_4.COOH$. *Naphtylenamidinbenzenyl-o-carbonsäure*, $C_{10}H_6<\overset{N}{NH}>C.C_6H_4.COOH$. *m-Brom-m p-toluylendiamin*, $C_6H_2(CH_3)^1(NH_2)_2^{3.4}Br^5$, wurde durch Reduktion des Bromnitrotoluidins erhalten, welches beim Bromieren von m-Nitro-p-toluidin in alkoh. Lg. entsteht. Nadeln, F. 81—82°, sll. in A., Ä., Chlf., Bzl., Aceton, wl. in W., durch Lg. aus Bzl. fällbar.

Essigsäureanhydrid wirkt auf dieses Diamin, sowie auch auf o-Toluylendiamin nicht unter Bildung einer Anhydrobase, sondern einer Diacetylverbindung (s. folg. Ref.) (B. **23**. 1042—46. 28/4. [24/2.] Berlin. Org. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

**Robert Otto**, *Über das Verhalten des Natriumphenylmercaptids gegen Isobutylenbromid.* Die Verbb. wirken nicht nach $(CH_3)_2.CBr.CH_2Br + 2C_6H_5.SNa = 2NaBr + (CH_3)_2C.SC_6H_5.CH_2.SC_6H_5$, sondern nach $(CH_3)_2CBr.CH_2Br + 2C_6H_5SNa = 2NaBr + (C_6H_5)_2S_2 + (CH_3)_2.C:CH_2$. (B. **23**. 1051—52. 28/4. [14/4.] Braunschweig. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

**A. Hartmann**, *Über die Einwirkung von Phosgen auf o-Diamine.* Die Rk. verläuft allgemein nach:




Erhalten wurden die Harnstoffe aus o-Phenylen, o-Toluylen- und aus m-Brom-m-p-toluylendiamin. Letzteres Diamin wird näher beschrieben (vergl. vor. Ref.).

*o-Phenylenharnstoff*, $C_7H_6N_2O$, vergl. H. II. 885, *o-Toluylenharnstoff*, $C_8H_8N_2O$, vergl. H. II. 914, *Bromtoluylenharnstoff*, $C_8H_7BrN_2O$, F. 324—325°, ll. in A., weniger in W., wl. in Ä. und Bzl., *Diacetylbromtoluylendiamin*, $C_{11}H_{13}BrN_2O_2$, Nadeln aus W., ll. in Eg. und A., weniger in W., Bzl., Toluol; *Monacetylbromtoluylendiamin*, $C_9H_{11}BrN_2O$, F. 167—168°; *Äthenylbromtoluylenamidin*, $C_9H_9BrN_2$, Prismen aus A., F. 197—198°, ll. in A., wl. in W. u. Bzl., *Dibenzoylbromtoluylendiamin*, $C_{21}H_{17}BrN_2O_2$, Nadeln aus Bzl., F. 244°, sll. in A., weniger in Bzl.; *Diphenylbromtoluchinoxalin*, $C_{21}H_{15}N_2Br$, aus Benzil, Nadeln aus A., F. 153—154°; *Bromtoluphenanthrazin*, $C_{21}H_{13}BrN_2$, aus Phenanthrenchinon, gelbe Nadeln aus A., F. 209—210°. (B. **23**. 1046—51. 28/4. [24/2.] Berlin. Organ. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

**Heinrich Grünhagen**, *Über die Einwirkung von Methylenchlorid auf p- und o-Toluidin.* Alkylenhalogenverbindungen reagieren mit Ammoniak oder Ammoniakbasen in der Regel so, daſs jedes Halogen mit je einem Wasserstoff zweier Mol. Ammoniak oder Amidgruppen Salzsäure bildet, während für jedes Halogen ein einwertiger Rest an das Alkylen tritt. Also: $RCl_2 + 4NH_3 = R(NH_2)_2 + 2NH_4Cl$. Sekundär treten hierbei kompliziertere Prodd. auf, was von der Höhe u. Dauer der Erhitzung und von den Mengenverhältnissen abhängt. Bei den vom Vf. in dieser Beziehung ausgeführten Unterss.: Einw. von Methylenchlorid auf p-, resp. o-Toluidin wurden hauptsächlich Monomethylenbasen erhalten und zwar je zwei isomere (s. u.), von denen die eine flüssig, die andere fest ist. Eine Dimethylenbase lieferte nur das p-Toluidin, und auch diese nur in geringer Menge. Erhaltene Verbb.: I. Reaktionsprodukte aus Methylenchlorid u. p-Toluidin (1 Mgt : 4 Mgte). 1. *Flüssiges Methylendi-p-toluidin*, $C_6H_4.CH_2NH—CH_2—NH.CH_2.C_6H_4$ (K. über 350° unter Zers., zähes,

braunes, dickes Öl, ll. in Ä., A., unl. in W.), dessen Salze amorph und harzig sind; 2. *Festes Methylendi-p-toluidin*, $C_{15}H_{18}N_2$ (F. ca. 156°, K. über 350° unter Zers., unl. in W., wl. in A. und Ä., weiſs, amorph), scheidet sich nach kürzerem oder längerem Stehen aus dem flüssigen Methylendi-p-toluidin aus, liefert leicht zersetzliche, nicht krystallisierende Salze; 3. *Dimethylendi-p-toluidin*, $C_6H_4.CH_3.N<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N.C_6H_4.CH_3$ (F. ca. 90°, weiſse, radialfaserige Kügelchen aus A., unl. in W.), liefert krystallinische Salze, reagiert mit salpetriger Säure wahrscheinlich unter Bildung von Isonitrosodimethylendi-p-toluidin, $C_{16}H_{17}N_3O$ (gelbes Pulver). — II. Reaktionsprodukte aus Methylenchlorid (1 Mgt) und o-Toluidin (4 Mgt) bei 10stündigem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100°: 1. *Flüssiges Methylendi-o-toluidin*, $C_6H_4.CH_3NH-CH_2-NHCH_3.C_6H_4$ (K. über 350° unter Zers., rotbraunes, dickflüssiges Öl, ll. in A. u. Ä., unl. in W., nicht flüchtig mit Wasserdämpfen). 2. *Festes Methylendi-o-toluidin*, $C_{15}H_{18}N_2$ (F. ca. 135°, rhombische Krystalle, weiſses Pulver, swl. in W., wl. in k. A. u. Ä.), liefert in W. ll., ziemlich beständige Salze, welche in konzentrisch angeordneten Krystallaggregaten ohne Krystallwasser krystallisieren. — Schlieſslich giebt Vf. in einer Tabelle eine Zusammenstellung der neuen, mit den schon bekannten, nach demselben Prinzip dargestellten aromatischen Alkylenbasen. (A. **256**. 285—13. 26/3. [29/8. 89.] Jena. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

**H. K. Günther**, *Über einige Abkömmlinge des p-Cyanbenzylchlorids* (vergl. MELLINGHOFF **90**. I. 261). 1. Mit Phtalimidkalium entsteht *p-Cyanbenzylphtalimid*, $C_{16}H_{10}N_2O_2$, Tafeln aus h. Eg., F. 183—184°, kl. in W., A., Ä., PAe., wl. in k. Eg., ll. in Aceton, Chlf., h. Eg., asymmetrisch, 0,7212 : 1 : 0,5218; $\alpha$ 96°32′, $\beta$ 110°10′, $\gamma$ 102°18′, A 104°8′, B 111°45′, C 105°3′, NaOH führt über in *p-Carboxybenzylphtalaminsäure*, $C_{16}H_{13}O_5N$, mikroskopische Nadeln aus sd. A., F. 255°, welche mit konz. HCl in Benzylamin-p-carbonsäure, $COOH.C_6H_4.CH_2.NH_2$, übergeht, gelbe Schuppen aus W. oder Eg., unl. in Ä., A., Bzl., Lg., Aceton. Chlorhydrat, rhombische Prismen, 0,5742 : 1 : 0,9630, l. in W., A., Lg., Chlf., unl. in Ä., Eg., Bzl., $(C_8H_9O_2N)_2H_2PtCl_6$, gelber amorpher Nd. 2. 33%ig. Kalilauge führt p-Cyanbenzylchlorid in die *p-Dicarbonsäure des Benzyläthers* über, $COOH.C_6H_4.CH_2O.CH_2.C_6H_4.COOH$, unl. in Ä., Aceton, Chlf., Bzl., l. in h. A. (B. **23**. 1058—62. 28/4. [14/4.] Berlin I. Univ.-Lab.) WG.

**W. v. Miller** und **G. Rohde**, *Zur Kenntnis der Etard'schen Reaktion*. Nach ETARD soll aus Propylbenzol durch Chromylchlorid Hydrozimmtaldehyd (H. III. 30) entstehen. Vf. konnten nicht den Aldehyd, sondern nur das isomere *Benzylmethylketon* erhalten, daneben Benzaldehyd. Das Keton giebt, mit Benzaldehyd kondensiert, Stilben. Aus Cymol entsteht durch $CrO_2Cl_2$ *p-Methylhydratropaaldehyd*, $CH_3.C_6H_4.CH<\begin{matrix}CHO\\CH_3\end{matrix}$, welchen RICHTER u. SCHÜCHNER für p-Methylzimmtaldehyd hielten, ferner eine Verb., welche zur Zeit noch von ERRERA untersucht wird (Gaz. 1889. 528), und die Vff. für p-Tolyläthylketon halten.

Aus Äthylbenzol entsteht neben Phenyläthylaldehyd auch Benzaldehyd und Acetophenon.

Die ETARD'sche Rk. giebt also nur mit Methylbenzolen regelmäſsig die entsprechenden Aldehyde, bei Verb. mit längeren Seitenketten treten als Reaktionsprodd. in der Regel Ketone, daneben bisweilen Aldehyde auf.

Die Kondensation von Benzaldehyd mit Ketonen, z. B.:

$$C_6H_5.CHO + C_6H_5.CH_2.CO.CH_3 + C_6H_5.CHO = \begin{matrix}C_6H_5.CH.CO.CH_3\\ |\\ C_6H_5-C-H(OH)\end{matrix} = \begin{matrix}C_6H_5.CH\\ \|\\ C_6H_5.CH\end{matrix} + CH_3.COOH$$

scheint allgemeiner Anwendung fähig. (B. **23**. 1070—79. 28/4. [9/4.] Münch. Techn. Hochsch.) WAGNER.

**W. v. Miller** und **G. Rohde**, *Aldehyde der Hydroximmtsäurereihe.* Dieselben sind aus den Ca-Salzen der Hydrozimmtsäuren und ameisensaurem Calcium durch Destillation erhalten, riechen angenehm, an Flieder oder Jasmin erinnernd, geben mit konz. $H_2SO_4$ Fll., welche im durchfallenden Lichte rosa bis karminrot gefärbt sind, und oxydieren sich an der Luft bei längerem Stehen.

*α-Methylhydroximmtaldehyd*, $C_6H_5.CH:C(CH_3).CHO$, fl., K. 226—227° (c), *m-Chlorhydroximmtsäurealdehyd*, $C_6H_4Cl.CH:CH.CHO$, fl., K. 240°. Aufserdem wurden p-Methylhydrozimmtaldehyd und Hydrozimmtaldehyd erhalten, deren Beschreibung demnächst erfolgt. (B. **23**. 1079—82. 28/4. [9/4.].) WAGNER.

**G. Ciamician** und **C. Zatti**, *Über einige Derivate des Indols.* (Gz. **20**. 84—96. — C. **89**. II. 762.) ARENDT.

**F. Anderlini**, *Über die Einwirkung von Methyljodid auf das Tetramethyldihydropyridin.* (Gz. **20**. 55—59. — C. **89**. II. 593.) ARENDT.

**F. Anderlini**, *Über die Einwirkung von Methyljodid auf das Pentamethyldihydropyridin.* (Gz. **20**. 61—64. — C. **89**. II. 594.) ARENDT.

**Friedrich Schmidt**, *Über Alkylhydrastine und deren Derivate* (vgl. E. SCHMIDT **90**. I. 909). Das *Hydrastinmethyljodid*, $C_{21}H_{21}NO_6.CH_3J$, hat F. 202—205°; das Golddoppelsalz des Hydrastinmethylchlorids schm. bei 183—184°, das Platindoppelsalz bei 204—205°. Durch Behandlung des Methyljodids mit feuchtem Silberoxyd wurde das bei 214—215° schm. *Hydrastinmethylammoniumhydroxyd*, $C_{21}H_{21}NO_6.CH_3OH + H_2O$, gewonnen. Kalilauge wirkt auf das Methyljodid nach der Gleichung: $C_{21}H_{21}NO_6.CH_3J + KOH = C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6 + KJ + H_2O$. Das *Methylhydrastin*, welches dabei entsteht, hat F. 156—157°, sein bei 199—200° schm. Platindoppelsalz hat die Formel $[C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6HCl]_2.PtCl_4 + 2H_2O$, das Golddoppelsalz vom F. 205—206° hat die Zus. $[C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6HCl]_2.AuCl_3$. Von den Salzen sind das saure und das neutrale Sulfat, sowie das Nitrat wasserfrei, das Chlorid hat 1 Mol. W. Die Salze haben gelbe Farbe und ihre Lsgg. besitzen starke grüne Fluoreszenz. Mit Jodmethyl unter Druck erwärmt, bildet das Methylhydrastin ein bei 250—251° schm. Methyljodid, $C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6.CH_3J$. Bei der Oxydation des Methylhydrastins mit Braunstein und Schwefelsäure geht ein Teil desselben durch Wasseraufnahme in sein Hydrat über, ein Teil wird in Hemipinsäure, $C_{10}H_{10}O_6 + 2H_2O$ u. eine flüchtige, nicht isolierte Base gespalten. Wenn zur Oxydation $HNO_3$ angewendet wird, bleibt ein Teil des Methylhydrastins unverändert, ein anderer bildet Hemipinsäure, $NH_3$, Dimethylamin (?), $CO_2$ und Oxalsäure. Um den Stickstoff aus dem Hydrastin zu eliminieren, wurde das Methylhydrastinmethylammoniumhydroxyd auf 160° erhitzt; es konnte unter dessen Zersetzungsprodukt aber nur Trimethylamin nachgewiesen werden. Beim Kochen von Methylhydrastinmethyljodid mit Kalilauge fand dagegen die Reaktion statt:

$$C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6.CH_3J + KOH = KJ + N(CH_3)_3 + C_{20}H_{18}O_7.$$

Der Körper $C_{20}H_{18}O_7$ hat F. 168—169°; bei seiner Oxydation mit Permanganat entsteht Hemipinsäure u. eine bei 237° schm., noch nicht näher charakterisierte Säure.

Wird Methylhydrastin in A. gel. und diese Lsg. mit W. versetzt, so bildet sich *Methylhydrastinalkoholat*, $C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6.C_2H_6O$, F. 95—96°; dasselbe giebt ein Platindoppelsalz, ein Nitrat, ein Chlorid u. ein Sulfat, in denen, wenn bei der Darst. Anwendung von Wärme vermieden wird, der A. in das Molekül der Verb. eintritt. Werden die Salze, die mit Ausnahme des Platinsalzes farblos sind, gel., und werden die Lsgg. zur Trockne eingedampft, so scheiden sich nur die gelbgefärbten, von A. freien Salze des Methylhydrastins aus.

Mit W. tritt Methylhydrastin zu einem dem Alkoholat ähnlichen Körper zusammen, wenn man dasselbe mit W. bis zur Lsg. kocht. Das Hydrat hat die Formel:

$C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6 + 3H_2O$. Von den 3 Mol. W. ist aber eines fester gebunden und geht in das Molekül der Salze über, wenn man dieselben durch Versetzen der Lsg. des Hydrates in A. mit der Säure bereitet. Das salzsaure Methylhydrastinhydrat hat die Formel $C_{21}H_{22}(CH_3)NO_7.HCl$ und ist farblos und nicht fluoreszierend, während beim Eindampfen von Methylhydrastinhydrat mit HCl das gelbe fluoreszierende salzsaure Methylhydrastin entsteht. Beim Erhitzen von Methylhydrastinhydrat mit Jodmethyl entsteht *Methylhydrastinhydratmethyljodid*; das aus diesem bereitete bei 166—167° schm. Platindoppelsalz hat die Formel $[C_{21}H_{22}(CH_3)NO_7.CH_3Cl]_2.PtCl_4$. — Auch das Athylhydrastin bildet eine Verb. mit 3 Mol. W., von denen eines fester gebunden ist und in die Salze übergeht; dasselbe besitzt demnach die Formel: $C_{21}H_{22}(C_2H_5)NO_7 + 2H_2O$ und schm. bei 206—207°.

Bei Einw. von Methylenjodid auf Hydrastin u. Behandlung des Reaktionsprod. mit Chlorsilber entstand ein Körper, dessen Platindoppelsalz die Formel hat: $(C_{22}H_{23}NO_7HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Vielleicht steht dieses Salz zu dem Narkotin, $C_{22}H_{23}NO_7$, das von E. Schmidt als methoxyliertes Hydrastin angesprochen wird, in Beziehung. (A. **228**. 221—57. Marburg.) Bodländer.

## Medizinische Chemie.

**Friedrich Spielhagen**, *Über Desinfektion ärztlicher Bürsten.* Nachdem Vf. nachgewiesen hatte, daſs die Borsten der ärztlichen Bürsten, welche nicht desinfiziert waren, eine sehr groſse Anzahl von Keimen enthielten, suchte er festzustellen, wie sich die Bürsten sicher desinfizieren lassen. Die in den Kliniken übliche 0,5‰ Sublimatlsg., welche noch A. und Essigsäure enthält, wirkte schon nach zehn Minuten auf die mit Staphylococc. pyog. aureus infizierten Bürsten desinfizierend ein; der Pyocyaneus war schon nach sieben Minuten getötet, die Subtilissporen dagegen waren noch nach 24 Stdn. am Leben; Milzbrandsporen wurden nach zehn Minuten vernichtet. In kochendes W. getaucht, fand Sterilisierung bei den Eiterbakterien u. Milzbrandsporen schon nach einer Minute statt, bei einem anderen Vers. waren letztere erst nach fünf Minuten getötet, dagegen fand die Abtötung der Subtilissporen erst nach zwei Stunden statt. Das Sublimat wurde bei den Verss. durch Schwefelammon entfernt. Bürsten, welche mit Eiter übergossen waren, wurden durch die ½‰ige $HgCl_2$-Lsg. in 10 Minuten noch nicht steril, durch sd. W. aber bereits nach einer Minute. Daraus geht hervor, daſs man wenig infizierte Bürsten nur beständig in ½‰ige saure $HgCl_2$-Lsg. liegen lassen soll u. stärker infizierte in kochendes W. mehrere Minuten einzulegen braucht, um die Keime zu vernichten. (Diss. Berlin. [14/3.].) Proskauer.

**Ermanno Pinzani**, *Über die Ausscheidung von Antipyrin durch die Brustdrüse beim säugenden Weibe.* Bei früheren experimentellen klinischen Studien hatte es Vf. geschienen (Bollettino delle Scienze Mediche **6**. 23. Februar u. März 1889), daſs, so oft Wöchnerinnen Alkaloïde höchstens einige Male gereicht wurden, die Kinder, welche die Milch nahmen, leicht zu Diarrhöe etc. neigten. Bei der daraufhin vorgenommenen genauen Unters. dieses Problems ist festgestellt worden, daſs das nährenden Frauen gereichte Antipyrin (z. B. 4 g täglich, 6 Tage lang) zum geringen Teil in die Milch übergeht, den Säuglingen jedoch keinen Schaden thut. (ACF. **11**. 81—92. Febr. Bologna. Physiol. Inst.) Le Blanc.

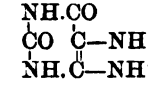
**C. Raimondi** und **G. Bertoni**, *Neue Untersuchungen über die biologische und toxische Wirkung der Salze des Hydroxylamins.* Im Anschluſs an frühere von ihnen gemachte Unterss. kommen Vff. zu der Überzeugung, daſs die Salze des Hydroxylamins spezielle Anwendung in der Therapie finden werden. (ACF. **11**. 102—8. Februar.) Le Blanc.

**Adolf Jolles**, *Über die „Jodzahl" der Harne und ihre Bedeutung für die Semiotik derselben.* Schon von anderen Forschern ist beobachtet worden, daſs die Harne J absorbieren. Vf. hat die Wahrnehmung gemacht, daſs die J-Bindung für jeden Harn bei Einhaltung nachstehender Bedingungen eine konstante ist. Unter „Jodzahl" der Harne versteht Vf. die Zahl, welche angiebt, wieviel Gramm Jod von 100 g Trockensubstanz des Harnes aufgenommen werden. Zur Ausführung der Bestimmung sind erforderlich: 1. eine $^1/_{10}$n-J-Lösung; 2. eine $^1/_{10}$n-Natriumhyposulfitlösung; 3. eine Stärkelösung.

Man bringt genau 10 ccm des filtrierten Harnes in eine ca. 100 ccm. fassende, mit gut eingeriebenem Glasstöpsel versehene Flasche, fügt genau 4 ccm der J-Lösung hinzu und läſst die Lsg. an einem dunklen Orte 18 Stunden stehen. Sollte nach einigen Stunden eine Entfärbung der Fl. eintreten, so läſst man noch eine bestimmte Anzahl Kubikzentimeter der J-Lösung hinzufließen. Nach Verlauf von 18 Stunden ist die Rk. vollendet und nun wird unter oftmaligem Umschwenken so lange Hyposulfitlösung zugefügt, bis die Fl. schwach braun erscheint. Hierauf wird mit Stärkelösung als Indikator zu Ende titriert. Bei dunklen Harnen ist es von Vorteil, gleich von vornherein etwas Stärkelösung zuzusetzen.

Die Berechnung der „Jodzahl" geschieht wie folgt. g sei die Anzahl Gramme J, welche 10 ccm Harn verbrauchten; setzt man D. des Harnes gleich s, so findet man die 1 l Harn entsprechende Menge Trockensubstanz nach Haeser durch die Formel: T = (s—1)2330. Die von 1 l Harn absorbierte J-Menge ist g . 100, die J-Absorption von 1 g Trockensubstanz ist demnach: $\frac{g \cdot 100}{T}$ u. die von 100 g Trockensubstanz $= \frac{g \cdot 10000}{T}$ oder Jodzahl $= \frac{g}{s-1} \cdot 4{,}292$.

Vf. stellte zur Begründung seines neuen, interessanten Verfahrens Verss. über die Jodaufnahme normaler Harnbestandteile an und fand, daſs folgende Körper J absorbieren: 1. Harnsäure; 2. Harnfarbstoffe, namentlich Urobilin; 3. die Körper der aromatischen Fäulnisprodukte, namentlich Phenole. Harnsäure nimmt 1 Mol. J auf und bildet ein J-Additionsprodukt, wobei vermutlich die doppelte Bindung der beiden mittleren C-Atome in die einfache übergeht:



Die J-Absorption der Harnsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur keine vollständige, erreicht jedoch bei längerer Einw. die Jodzahl 130,33. Die Jodzahlen der Harnfarbstoffe und aromatischen Fäulnisprodukte sind bei gewöhnlicher Temperatur sehr niedrig, bewegen sich unter 30 und sind nicht konstant, weil sich sowohl Additions- als Oxydationsprodukte, und zwar in wechselnden Mengen, bilden.

Die *Jodzahl normaler Harne* (140 Proben), bei denen die Ggw. pathologischer und medikamentöser Stoffe ausgeschlossen war, schwankte zwischen 4 u. 5,5. Harne mit Jodzahlen unter 4 oder über 5,5 bezeichnet Vf. daher als von der Norm abweichende Harne. Bei abnormen Harnen konnte Vf. stets eine Abnahme, bezw. Zunahme der Harnsäure konstatieren. Nur bei überaus vermehrtem Gehalt an Ätherschwefelsäuren und Indican (bei Peritonitis) stieſs Vf. bei vermindertem Harnsäuregehalte auf die erhöhte Jodzahl 7,2. Harnfarbstoffe u. aromatische Fäulnisprodukte beeinflussen die Jodzahl nur wenig.

Bei Bestimmung der *Jodzahl pathologischer Harnbestandteile* fand Vf. für Bilirubin 46,39, für Biliverdin 16,61; die Jodzahl von Harnen, in welchen Gallenfarbstoffe und Gallensäuren nachgewiesen wurden, schwankte zwischen 6 und 15. In Harnen von Leberkranken fand Vf. die an der J-Absorption teilnehmenden aromatischen Oxysäuren vermehrt. Die Eiweiſsstoffe, Albumin, Globulin, Pepton, Propepton etc., nehmen an der J-Absorption nicht teil, dagegen die weiſsen Blutkörperchen infolge der alk. Rk. Selbst geringe Eitermengen erhöhen die Jodzahl beträchtlich (bei

Cystitis nicht selten auf 16—18). Infolge alk. Rk. erhöhen die roten Blutkörperchen die Jodzahl, nach Zers. des Hämoglobins jedoch nicht mehr. Zuckerarten haben kein J-Additionsvermögen; dennoch ist die Jodzahl bei nicht kompliziertem Diabetes mellitus stets auf 2,3—3,6 vermindert, welche auffällige Erscheinung in der Verminderung der Harnsäure und der aromatischen Fäulnisprodukte ihre einfache Erklärung fand. — Zum Schlusse berichtet Vf. über vier Ausnahmen unter mehr als 600 Unters., bei denen pathologische Bestandteile nicht nachzuweisen waren, die trotzdem aber eine Jodzahl über 13 aufwiesen. Jodoform konnte in 3 Fällen durch Geruch u. Rk. nachgewiesen werden nach erfolgter J-Absorption; Vf. führt das exceptionelle Verhalten auf die Ggw. von Stoffen mit Alkylradikalen zurück; in dem 4. Falle (bei Magenkrebs, Jodzahl 18,61, konnte Vf. ein J absorbierendes Alkaloïd nachweisen, aber nicht näher charakterisieren. (WiWo. 1890. Nr. 16. Wien. Lab. v. M. u. A. Jolles. Sep. v. Vf.) Hefelmann.

## Pharmazeutische Chemie.

**H. Thoms,** *Insektenpulver.* Das Insektenpulver ist vielfach der Fälschung unterworfen. Es ist Thatsache, daſs der Verbrauch an Stielen und sogen. „falschen Blüten" für die Bereitung von Insektenpulver der Menge der zu gleichem Zwecke verwendeten echten Blüten von Chrysanthemum cinerariaefolium nicht nur gleichkommt, sondern dieselbe weit übertrifft. Vf. hat eine Probe solcher „falschen Blüten" untersucht. Nach der Angabe von Potonié rühren sie von Pyrethrum indicum her. Sie enthielten 7,76% Feuchtigkeit und 9,08% manganhaltige Asche; aus gutem Chrysanthemum hergestelltes Pulver gab 6,6% Asche. Letztere kann man nicht als einziges Kriterium gelten lassen. So wurde der Aschengehalt eines minderwertigen Insektenpulvers (das kg kostete 1,30 M) zu 6,84—6,91% (manganhaltig. u. auf Trockensubstanz berechnet) gefunden, in der Asche konnten noch kleine Mengen Bleichromat nachgewiesen werden. Dem Pulver fehlte der charakteristische Geruch und vor allem die Insekten tötende Wirk. Solange uns sichere chemische Kriterien fehlen, wird nur die Insekten tötende Eigenschaft als Maſsstab für den Wert gelten können. Die bei der Bereitung vorgenommene Dörrung der Blüten entfernt, bez. verändert die leichter flüchtigen Körper, denen die hauptsächliche Wirk. des Insektenpulvers zugeschrieben wird. Die Erfahrung bestätigt aber ferner, daſs selbst nicht alle echten Blüten ein gutes und wirksames Pulver liefern, weder die jungen, in denen das Aroma noch nicht voll entwickelt ist, noch die zu alten, in der Blüte zu weit vorgeschrittenen. Neben der Herstellung ist auch die Aufbewahrung für die Güte des Pulvers von Belang. Der Wert einer Prüfung liegt daher neben der Ausführung einer Aschenbest. vorderhand nicht auf chem., sondern auf physikal. (mikr. Unters., charakteristisches Aroma) und auf physiologischem Gebiete. Die von H. Unger (**89.** II. 769) angegebenen Daten verdienen hierbei alle Beachtung. (PZtg. **35.** 242. 19/4. Berlin. Chem. Fabrik von Riedel.) Proskauer.

**P. Gerber,** *Neue Antipyretica.* Vom Antifebrin sollte man stets F. (114°) ermitteln, um so das vom Droguisten bezogene Präparat mit dem chemisch reinen Körper zu identifizieren. Die Acettoluide sind gefährlicher, als die Anilide, und ist es schwer, im Handel ein toluidinfreies Anilin anzutreffen. E. Merck empfiehlt als Antiseptikum und Antipyretikum Anissäure und ihr Natriumsalz; F. der ersteren liegt bei 185°. Während Vf. bei Verss. an Tieren und an sich selbst mit Natriumanisat keine Wirk. konstatieren konnte, beobachtete er bei Anissäurephenylester eine dem Salol analoge Wirk. Noch interessanter ist in dieser Beziehung die p-Kresotinsäure; ihr Phenylester — Methylsalol- wird von Demme in Bern noch geprüft. Dieser Ester schm. bei 92°, ist unl. in W., ll. in h. A., Ä., Chlf., Bzl. etc. (SchwW. **28.** 126—28. 18/4. Basel.) Proskauer.

**A. Béhal**, *Verbindungen von Antipyrin mit Chloralhydrat.* Vf. hat durch direkte Vereinigung beider Körper zwei derartige Verbb. erhalten, von denen die eine aus gleichen Molekülen beider Komponenten besteht, während die andere 2 Mol. Chloralhydrat auf 1 Mol. Antipyrin enthält. Beide schm. bei 67°. Die letztere Verb. ist wenig beständig, Essigsäureanhydrid verwandelt sie in ein bei 157° schm. Acetin. (BPar. [3.] **3**. 498. [14/3.*].) SACHSSE.

**E. Hirschsohn**, *Beobachtungen über den wirksamen Bestandteil des Insektenpulvers.* Die Ansichten über die Natur des wirksamen Bestandteils des Insektenpulvers sind sehr verschiedene. Dadurch, daſs manche den wirksamen Bestandteil für einen flüchtigen halten, ist die Angabe entstanden, das Pulver gut verschlossen aufzubewahren, und daſs ein gutes Pulver auch einen starken Geruch besitzen soll. Vf. beobachtete, daſs ein 5 Jahre lang in einer Papierkapsel aufbewahrtes, geruchlos gewordenes Pulver noch dieselbe Wirk. äuſserte, wie im frischen Zustande. Aus diesem Grunde hat Vf. mit einem persischen und zwei dalmatinischen Insektenpulvern Verss. angestellt. Die auf 120° ca. 8 Stdn. lang erhitzten Pulver hatten durch diese Operation ihre Wirksamkeit nicht eingebüſst, trotzdem die Pulver geruchlos geworden waren, woraus hervorgeht, daſs der Insekten vernichtende Körper nicht flüchtig ist. Auch wurde die Wirksamkeit des Pulvers nicht beeinträchtigt, wenn die freie Säure durch Ammoniak abgestumpft worden war. Der auf Schaben wirkende Bestandteil wird von A., Ä., Chlf., Bzl., $CS_2$ und PAe. aufgenommen, ist dagegen unl. in W. Daſs der wirksame Bestandteil im Insektenpulver nicht mit dem Pyrethrin identisch ist, geht daraus hervor, daſs Pyrethrumwurzel keine Wirkung auf Schaben ausübt. (PRu. **29**. 209—13. 8/4.) PROSKAUER.

**Alb. Link** und **A. Voswinkel**, *Über Sublimatverbandstoffe.* Bei der Bestimmung des Sublimatgehaltes in Sublimatkompressen werden beim längeren Ausziehen derselben mit kochsalzhaltigem W. niedrigere Resultate erhalten, als bei kurz andauernder Wirk. des Lösungsmittels. Dasselbe gilt vom Extrahieren in der Wärme. Diese Ergebnisse sprechen dafür, daſs in den Sublimatverbandstoffen, welche nach der Kriegssanitätsordnung zubereitet sind, reduzierende Verbb. vorhanden sind, die beim Übergieſsen mit k. W. langsam, schneller beim Übergieſsen mit h. W. ihre reduzierende Wirk. auf das Sublimat ausüben. Die kalt gewonnenen Auszüge lieſsen beim Erhitzen eine Trübung fallen, welche sich als eine Quecksilberverb. mit einer organischen Substanz herausstellte. Vff. suchten, diese Verb. rein darzustellen und zu analysieren, was aber nicht gelang. Das Verhalten der organischen Substanz wies aber auf die Gegenwart eines Kohlehydrates hin, welche nicht Cellulose sein konnte. Dagegen konnte durch Ausziehen von Watte mit 5%ig. Natronlauge und nach den von WHEELER und TOLLENS (**89**. I. 840; II. 789) gegebenen Vorschriften ermittelt werden, daſs die Watte Holzgummi enthält, und da Vff. in der organischen Quecksilberverb., welche sie aus Verbandstoffen erhalten hatten, Xylose nachweisen konnten, so ergiebt sich daraus, daſs bei Einw. von $HgCl_2$ auf Watte und die daraus bereiteten Gewebe, sowie auf alle Holzgummi enthaltenden Stoffe das Holzgummi in Xylose übergeführt war, und letztere sich mit dem $HgCl_2$ zu Doppelverbb. vereinigt hatte. Auſserdem wirkt die Xylose bei gewöhnlicher Temperatur langsam, schneller bei höherer Temperatur reduzierend auf das Sublimat ein unter Bild. einer Quecksilberchlorürdoppelverb. Die Xylose-Hg-Verbb. scheinen keine konstante Zus. zu besitzen. Neben der Xylose ist auch die Art und Weise der Aufbewahrung und Verpackung der Verbandstoffe von Einfluſs auf die Beschleunigung der Reduktion des Sublimates. Der Glyceringehalt bewirkt nicht unter allen Umständen einen Rückgang des löslichen Quecksilbergehaltes. In Verbandpäckchen, die in ein in schwachem Maſse für Luft durchlässiges Material, in wasserdichtes baumwollenes Zwirntuch eingehüllt waren, hatte nach vier Monate langem Aufbewahren eine Verminderung des Sublimates von 0,37 auf nur 0,35% stattgefunden, während im gleichen Zeitraume in wasserdichtem

Verbandstoffe eingehüllte Päckchen von 0,27% auf 0,09% Sublimatgehalt herabgegangen waren. (PCH. **31**. 253—63. 1/5.) PROSKAUER.

**Michael Conroy**, *Verfälschungen des Ricinusöles.* Hierzu wird in Amerika häufig Kokosnufsöl verwendet; auch das in England jetzt durch Einblasen von warmer Luft hergestellte sogen. „blown" Cottonöl soll in einem Falle verwendet worden sein. Um Kokosnufsöl im Ricinusöl nachzuweisen, kann man die Substanz mit PAe. ausschütteln. Reines Ricinusöl löst sich wenig (bei 33° C. nur zu 15%) darin auf, andere Öle dagegen reichlich. Mischt man in einem graduierten Cylinder 30 ccm Ricinusöl mit 30 ccm PAe., so darf bei 30° die PAe.-Schicht nicht mehr als 24 ccm betragen; höhere Grade deuten auf Verfälschung. Zum Nachweise von Cottonöl benutzt Vf. die BECCHI'sche Silberprobe in einer etwas veränderten Form. (AmPh. 1890. 39; PCH. **31**. 263. 1/5.) PROSKAUER.

**Edmund Kammeyer**, *Über Sterilisation von Catgut nebst Beiträgen zu deren Geschichte.* Die Arbeit läuft darauf hinaus, dafs durch trockene Hitze Catgutpräparate sich am besten sterilisieren lassen. Eine Temperatur von 140° kann man hierbei ohne Nachteil für das Catgut verwenden. (Diss. Berlin. [21/3.].) PROSKAUER.

## Analytische Chemie.

**H. Bornträger**, *Einfache und schnelle Entwickelung reiner Gase.* Zur schnellen Darst. geringer Mengen reiner Gase, wie $CO_2$, $SO_2$ etc., bedient sich Vf. einer Mischung von $NaHSO_4$ (dem sogen. Weinsteinpräparat), W. u. dem die entsprechende Säure enthaltenden sauren oder neutralen Salze. Entweder wägt man beide Salze nach gleichen Äquivalenten pulverisiert ab, bringt in ein Gasentwickelungskölbchen und fügt etwas W. hinzu; es entsteht sofort eine gleichmäfsige u. lang andauernde Gasentwickelung von reinem, nur etwas feuchtem Gase; oder, wenn man gröfsere Mengen trockenen Gases braucht, so bedient man sich eines $CO_2$-Apparates, füllt die sonst Marmor enthaltende Kugel mit $NaHSO_4$-Stücken, bringt in das unterste Gefäfs des Apparates das entsprechende Salz u. befeuchtet dann das $NaHSO_4$ mit W. Es tropft dann stetig eine konz. $NaHSO_4$-Lösung in das Salz, während das entwickelte Gas beim Passieren von $NaHSO_4$-Stücke ziemlich getrocknet wird. Zum Schlufs ist $Na_2SO_4$-Lösung im Entwickler. — Vf. empfiehlt das Verfahren für synthetische Arbeiten, wo das Gas ohne Ggw. von viel freier Säure in statu nascendi verwendet werden soll und für gerichtliche Unterss., eine Mischung von äquivalenten Mengen $NaHCO_3$ und $NaHSO_4$ endlich für Feuerlöschapparate. (ZA. **29**. 140—41. Bremen.) HEFELMANN.

**L. Blum**, *Eine Verunreinigung des käuflichen Chlorbariums.* Vf. fand ein Chamäleon reduzierendes $BaCl_2$, das entweder $BaO_2$ oder $H_2O_2$ enthielt. Besonders mit Rücksicht auf die VOLHARD-MEINEKE'sche Methode zur Bestimmung von Mn in Eisen fordert Vf. daher Indifferenz gegen Permanganatlösung von reinem $BaCl_2$. (ZA. **29**. 139—40. Esch a. d. Alzette.) HEFELMANN.

**G. Lunge**, *Über die Herstellung von Gasreduktionsröhren im fertigen Zustande.* Die Herstellung seitens der Apparatenhandlungen kann nach folgender Vorschrift des Vf.s geschehen: Röhren von beistehend in Fig. 83 bei *A* bezeichneter Gestalt sind oben zu einer etwas dickwandigen, aber immerhin noch schnell zuschmelzbaren Kapillare ausgezogen, und unten, unterhalb der zum späteren Aufstreifen des Kautschukschlauches bestimmten Anschwellung *b* in eine etwa 5 cm lange, dickwandige Kapillare *c* verlängert, welche schliefslich in ein kurzes weiteres Stück *d* übergeht. Fig. 84 zeigt alles dies in natürlicher Gröfse. Rohr *A* wird mit einem Niveaurohr *B* verbunden und Hg eingegossen, sowie auch in *A* ein *kleines* Tröpfchen W. (für Messungen von trockenen Gasen einen Tropfen $H_2SO_4$) eingeführt. Man beobachtet nun das Barometer und ein dicht bei *A* aufgehängtes Thermometer und berechnet

nach der Formel: $\frac{273(B-f)}{(273+t)760}$ für feuchte oder $\frac{273B}{(273+t)760}$ für trockene Gase, wieviel zur Zeit ein Volum trockener Luft von 0° und 760 mm Druck einnehmen würde. Man stellt nun das Rohr *B* so, daſs die Hg-Kuppe auf diesen Punkt einsteht, schiebt ein durchbohrtes Stückchen Asbestpappe über *a* und schmilzt die Kapillare zu. Das Hg muſs noch auf demselben Punkte einstehen, anderenfalls muſs man *a* wieder öffnen, wieder einstellen und vorsichtiger zuschmelzen.

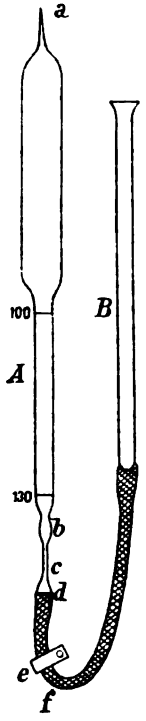


Fig. 83.

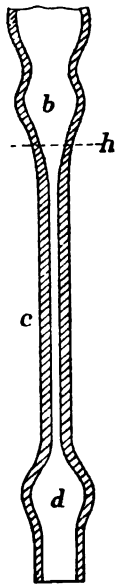


Fig. 84.

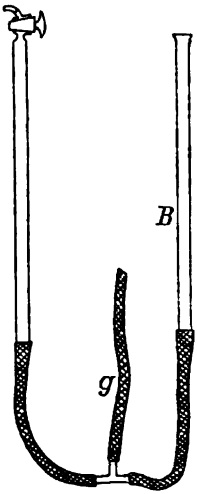


Fig. 85.

Fig. 86.

Jetzt klemmt man den Schlauch unterhalb *d* mit einer starken Klemme zusammen, schüttet das Hg unterhalb der Klemme aus, schneidet den Schlauch etwa bei *f* ab u. schmilzt die Kapillare *c* ab. (*A* hält man beinahe horizontal u. wärmt *c* unter Drehen in kleiner Flamme erst an.)

Nach Ankunft am Gebrauchsorte verfährt man wie folgt. Man stellt das Gasvolumeter, ohne das Reduktionsrohr, zusammen, Fig. 85, hält den Schlauch *g* für letzteres aufrecht und gieſst in *B* so viel Hg, daſs dies bis zur Mündung von *g* steigt. Bei *h*, Fig. 84, macht man nun einen Teilstrich, steckt das Reduktionsrohr mit Vermeidung von Luftbläschen in *g*, bis über *b* hinaus, u. bricht die Kapillare bei *h* ab.

Anhangsweise giebt Vf. noch eine *neue Form seines Nitrometers* an, Fig. 86, welche eine unhandliche Länge des Instrumentes umgeht, da die Strecke von 50 bis 100 ccm ungeteilt ist. (ZAng. **90**. 227—29.) HEFELMANN.

**Herm. Roy**, *Vorschlag zur Füllung des Lunge'schen Gasreduktionsinstrumentes.* Das zu füllende Instrument *A* (Fig. 87) trägt unter der Erweiterung eine Marke, bis zu

der es 100 ccm faſst; aufserdem ist sein Gesamtvolum bekannt. Für trockene und für feuchte Gase wird es mit trockener Luft gefüllt und in *B* eingestellt, in dem sich eine Hg-Schicht befindet, deren Höhe aus einer vom Vf. berechneten Tabelle zu ersehen ist. Das Ganze wird nun, wie in der Fig. 87 dargestellt ist, auf 100° erwärmt; wenn die Temperatur konstant geworden ist, d. h. wenn keine Gasblasen mehr aus *A* austreten, läſst man erkalten, wobei Hg in das Instrument hineinsteigt, das nun eine solche Menge Luft enthält, daſs ihr Volum bei 0° u. 760 mm Druck = 100 ccm betragen würde. Zur Bestimmung feuchter Gase läſst man mit dem Hg ein Tröpfchen W. mit aufsteigen. Bei gleichem Volum können mehrere Gefäſse *A* gleichzeitig in *B* eingestellt und miteinander gefüllt werden. Man entfernt nun den Heizmantel *C* und streift unter Hg über das Ende des Instrumentes ein mit Hg gefülltes, auf einer Seite geschlossenes Stück Schlauch, worauf die Röhre abgeschmolzen wird. Da hier die Temperatur eine konstante ist, so läſst sich aus dem Barometerstand u. dem Inhalt des Gefäſses die Druckhöhe berechnen, bei der das Rohr das richtige Volum Luft enthält:

$$h = \left\{\frac{760 \cdot 100\,(1 + 0{,}00367\,t)}{V\,(1 + 3\beta\,t)}\right\} - (B - f),$$

wobei *t* den K. von W., *B* den Barometerstand, *f* die Spannkraft des Hg-Dampfes, *V* das Volum des Instrumentes und $3\beta$ den kubischen Ausdehnungskoëffizienten des Glases bedeutet. *h* wird sich beim Erwärmen vergröſsern, da aber zugleich D. von Hg abnimmt, so bleibt der Druck derselbe, u. man braucht die Ausdehnung von Hg nicht zu berücksichtigen. — Zur Ablesung von *h* hat Vf. eine Tabelle berechnet, in deren oberster Horizontalreihe die Barometerstände von 710—760 mm, in deren äuſserster Vertikalreihe links die Volumina der zu fällenden Instrumente von 132,0—135,0 ccm stehen. (ZAng. **90**. 229—30.) HEFELMANN.

Fig. 87.

Fig. 88.

**Greiner** und **Friedrichs**, *Verbesserung an Absorptionsgefäſsen für Gasanalysenapparate.* Als Schutz gegen leichtes Zerbrechen beim Versandt bringen die Vff. an dem unteren Teile der Absorptionsgefäſse einen Tubulus an, welcher mittels eines Glasstopfens mit Vorstecker oder eines geeigneten Gummistopfens sicher verschlossen werden kann. Die inneren Röhrchen können dadurch besonders verpackt, auch später herausgenommen und ausgewechselt werden. (ZAng. **90**. 234. Stützerbach.) HEFELMANN.

**W. Lenz**, *Zur Unterscheidung der Jutefaser von Lein- und Hanffaser.* Vf. hat das verschiedene Verhalten der in Rede stehenden Fasern zum polarisierten Licht zur Ermittelung der Jutefaser in gemischten Geweben benutzt u. verfährt wie folgt. Die Fäden des zu unters. Gewebes erwärmt man nach F. SCHULTZE's Macerationsverfahren mit offizineller $HNO_3$ unter Zugabe einer Spur von $KClO_3$, wäscht mit W., erwärmt mit KOH-haltigem W. zur Übersättigung der in den Fasern zurückgebliebenen Säure, gieſst die alk. Lsg. ab und schüttelt die rückständigen Fasern kräftig mit W. Die Fasern zerteilen sich nunmehr ganz gleichmäſsig im W. und werden so verteilt auf einen Objektträger gebracht. Bei wagerechter Stellung des letzteren läſst man die Fl. vorsichtig verdunsten, fügt einen Tropfen Glycerin zu, legt ein Deckglas auf u. unters., nachdem das Glycerin die Faser vollständig durch-

drungen hat. Die so vorbereitete Faser zeigt nicht allein die für Jutefaser charakteristischen Verdickungsverhältnisse der Wandungen sehr schön, sondern ist auch besonders zur Prüfung im polarisierten Lichte geeignet. Stellt man die Fasern bei gekreuzten Nicols (dunklem Sehfelde) unter dem Mikroskope scharf ein (SEIBERT, objektiv 3, ungefähre Vergrößerung 200), so zeigt Flachs- sowohl wie Hanffaser ein überaus prächtiges Farbenspiel, während Jutefaser mehr einfarbig bläulich oder gelblich erscheint; nur einzelne Fasern zeigen den Leinenfasern ähnliche, wenn auch weniger prächtige Farben. Wesentlich ist jedoch, daſs die einzelnen Fasern völlig getrennt voneinander sind; liegen dieselben über oder neben einander, so entstehen an den Berührungsstellen auch bei Jute lebhaftere Färbungen. Die zur Zellwand der Bastzellen mehr oder minder senkrecht stehenden Bruchlinien derselben, sowie die diesen Bruchlinien bisweilen nicht unähnlichen Reste von anderem Parenchymgewebe treten bei der Unters. im polarisierten Lichte weit deutlicher hervor, als bei der gewöhnlichen Beleuchtung, und bieten weitere Unterscheidungsmerkmale. Das vom Vf. beobachtete Verhalten der Fasern ist diesen an sich eigentümlich u. nicht eine Folge der industriellen Verarbeitung derselben. (ZA. **29**. 133—34.) HEFELM.

**L. Blum**, *Zur Bestimmung des Schwefels im Eisen.* Verf. wendet sich gegen die von MARCEL LUCION (**88**. 643) vorgeschlagene Fällung von $H_2SO_4$ bei Ggw. von freiem Br, welche Zeitersparnis bezwecken soll. Bei S-Bestimmungen in weifsem u. meliertem Roheisen fand Verf., daſs durch die mitgefällten gebromten C-Verbb. die Filtration stark verzögert wurde, u. empfiehlt daher Einhaltung der alten Vorschrift — Abdampfen bis auf einen kleinen Rest —, wobei die Br-Verbb. als harziger Überzug in der Abdampfschale zurückbleiben u. durch A. leicht entfernt werden können. LUCION ist auch entgangen, daſs man bei S-Bestimmungen vielfach nicht nur mit Br-W., sondern auch mit gebromter HCl arbeitet, wodurch nach FRESENIUS $BaSO_4$ in Lsg. geht, falls man die freie Säure nicht groſsenteils durch $Na_2CO_3$ abstumpft. (ZA. **29**. 138—39. Esch a. d. Alzette.) HEFELMANN.

**Nik. von Klobukow**, *Über den Nachweis geringer Mengen Arsen unter Zuhilfenahme des Induktionsfunkenstromes.* OGIER hatte gezeigt, daſs durch die Wirk. des Induktionsfunkenstromes $AsH_3$, bei gewöhnlicher Temperatur, allmählich jedoch vollständig in seine Komponenten zerlegt werden kann. Trotz der stark negativen Bildungswärme von $AsH_3$ findet unter den genannten Bedingungen ebensowenig wie unter dem Einflusse der Wärme eine plötzliche Zers. von $AsH_3$ statt. Vf. fand, daſs beim nicht allzu schnellen Durchleiten eines Gemisches von H und $AsH_3$ durch eine enge Röhre unter der Einw. des Induktionsfunkenstromes $AsH_3$ vollständig zers. wird und der As-Spiegel nur in der unmittelbaren Nähe der Funkenstrecke abgelagert wird, so daſs noch 0,01 mg As noch in Form eines wirklichen metallischen Spiegels (nicht eines Beschlages oder Anfluges) wahrgenommen werden können. Da keine nennenswerte Erhitzung stattfindet, stört selbst As-haltiges Glas der Zers.-Röhren die Rk. nicht. Das Zers.-Röhrchen, „Funkenröhrchen", des Vf's. ist an der verjüngten Stelle in der Mitte 0,7—0,8 mm (licht-) weit und beiderseits durch Gummischläuche mit Ansatzstücken verbunden, durch welche sowohl die 0,5—0,6 mm starken Elektroden aus Pt oder Neusilber eingeführt werden, wie auch die zu unters. Gase. Zur Anst. eines Vers. wird der Apparat mit dem Gasentwickelungsapparate einerseits und einer BERZELIUS-MARSH'schen Röhre andererseits verbunden, so daſs man mit oder ohne Funkenröhrchen arbeiten, resp. die Zers. durch den Induktionsfunkenstrom bei einem bestimmten Versuchsstadium, z. B. bei Beginn zur Reinheitsprüfung der Materialien, benutzen kann. Pro Minute sollen 10—15 ccm Gas entwickelt werden, die Länge der Funkenstrecke beträgt 3—4 mm. Vf. verwendete als Induktionsapparat eine durch zwei groſse Bunsenelemente getriebene RUHMKORFF'sche Spirale, welche bei einer Stärke des Arbeitsstromes in der primären Wicklung von 1,8—2,2 Ampère, zwischen abgerundeten Pt-Spitzen die Funkenentladung bei einer Schlagweite von

16—17 mm eben noch veranlafste. Die Methode des Vf's. läfst sich mit besonderem Vorteile mit der BLOXAM-WOLFF'schen elektrochemischen Entwickelungsmethode kombinieren, über deren Brauchbarkeit Vf. noch berichten will. (ZA. **29**. 129—33. München. Elektrochem. Lab. d. Polyt.) HEFELMANN.

**H. Bornträger**, *Beitrag zur Bestimmung der Kohlensäure aus der Gewichtsdifferenz.* An Stelle des Austreibens von $CO_2$ durch HCl empfiehlt Vf., $HNO_3$ zu nehmen, da alle N-Verbb. in der zum Trocknen dienenden $H_2SO_4$ als Nitrose absorbiert werden, während warmes HCl und gasförmiges Cl nicht zurückgehalten werden. (ZA. **29**. 141. Bremen.) HEFELMANN.

**J. Widmer**, *Zur Bestimmung des Kohlenstoffes im Graphit.* Vf. hat auf Veranlassung von A. FRESENIUS Verss. darüber angestellt, ob sich bei der Oxydation von Graphit mit $CrO_3$ und $H_2SO_4$ CO neben $CO_2$ bildet. CROSS und BEVAN hatten früher gefunden, dafs der C der Cellulose und anderer organischer Substanzen nicht vollständig zu $CO_2$ oxydiert wird, während MESSINGER bei den von ihm untersuchten Substanzen eine vollständige Oxydation mittels $CrO_3$ u. $H_2SO_4$ erreicht hatte. Durch einen qualitativen Vers. stellte Vf. fest, dafs ganz erhebliche Mengen C der Bestimmung entgehen, weil CO gebildet wird, das von den Natronkalkröhrchen nicht absorbiert wird. Speziell für Graphit hat Vf. ein verbessertes gewichtsanalytisches Verfahren ausgearbeitet, zu dessen Ausführung er sich einer Abänderung des in FRESENIUS, Anl. z. quant. Analyse, 6. Aufl. Bd. II. 309 beschriebenen Apparates bedient. Ein langhalsiger, schräg gestellter Entwickelungs-(Rund-)Kolben ist mit einem LIEBIG'schen Kühler verbunden, an den sich ein U-Rohr zur vollständigen Absorption der nicht ganz kondensierten $H_2SO_4$-Dämpfe reiht, welches unten mit konz. $H_2SO_4$ übergossene Glasperlen enthält. Darauf folgt ein grofses U-Rohr, gefüllt mit $CaCl_2$ und etwas mit $CuSO_4$ getränktem Bimsstein, dann zwei Wägeröhrchen mit Natronkalk und wenig $CaCl_2$. Daran schliefst sich eine 40 cm lange Verbrennungsröhre, gefüllt mit körnigem CuO zwischen ausgeglühten Asbestpfropfen. Die folgende gröfsere U-Röhre, unten etwas $CaCl_2$ enthaltend, steht in einem Glase mit kaltem W. u. wirkt als Kühler; daran schliefst sich ein Wiegeröhrchen mit Natronkalk und wenig $CaCl_2$, ein in gleicher Weise gefülltes Schutzrohr und endlich ein 6—8 l haltender Aspirator. Das CuO-Rohr mufs wenigstens auf eine Länge von 15 cm zum Rotglühen erhitzt werden. Das bisher der Bestimmung entgangene CO wird im Verbrennungsrohre demnach zu $CO_2$ oxydiert und als solches zur Wägung gebracht. Aus vier Verss. des Vf's. ergiebt es sich, dafs man nach der bisherigen Methode bei Verwendung einer aus 2 Gewtln. $H_2SO_4$ und 1 Gewtl. W. gemischten Säure 87,66%, bei Verwendung der aus 2 Vol. $H_2SO_4$ und 1 Vol. W. gemischten konzentrierteren Säure aber 89,18% C anstatt 94,06% gefunden hätte, ohne Rücksicht auf CO. Selbst bei ganz konz. $H_2SO_4$ tritt noch CO auf. Man kann die gesamte $CO_2$ auch in den hinter dem Verbrennungsrohre angebrachten Absorptionsröhren bestimmen. (ZA. **29**. 160—63. Wiesbaden. FRESENIUS' Labor.) HEFELMANN.

**Robert Holverscheit**, *Über die quantitative Bestimmung des Vanadins und die Trennung der Vanadinsäure von Phosphorsäure.* Von den gewichtsanalytischen Methoden sind die von CARNOT u. DITTE (**87**. 1326) wegen falscher Resultate gänzlich zu verwerfen; die Methode von HAUER ist nur da zulässig, wo es sich um die Bestimmung grofser Mengen von Vanadinsäure handelt, und wo die äufserste Genauigkeit der Resultate nicht erforderlich ist. Die Methoden der Fällung mit Chlorbarium, Bleiacetat und Mercuronitrat, unter weiterer Behandlung der Ndd., kommen sich bezüglich der Genauigkeit der Resultate gleich. Nach den bisherigen Erfahrungen war die letzte Methode wegen der leichten Zersetzbarkeit des Nd. die vorteilhafteste; sie dürfte jedoch jetzt gegen die beiden anderen Methoden zurücktreten, da es nach den Verss. möglich ist, den Vanadingehalt der Ndd. von Blei-, bezw. Barium-

vanadat auf jodometrischem Wege schnell und genau zu bestimmen. Dieser Weg ermöglicht es auch, bei Ggw. von Phosphorsäure oder Molybdänsäure die Vanadinsäure genau zu bestimmen, was bisher nicht möglich war, da für einen solchen Fall nur die Abscheidung mit $NH_4Cl$ angewandt werden konnte.

Von maſsanalytischen Methoden ist die von LINDEMANN (**79**. 183) wegen der Umständlichkeit in der Ausführung unpraktisch. Die Bestimmung durch Titration der mit schwefliger Säure oder $H_2S$ reduzierten Lsg. mit Kaliumpermanganat oder die jodometrische Methode (ROSENHEIM, **89**. I. 620), welche man dahin abändert, daſs man zur leichteren Reduktion der Vanadinsäure konz. HCl und KBr anwendet, geben gleich genaue Resultate. Letztere läſst sich in zahlreichen solchen Fällen anwenden, in denen die Titration mit Permanganat unmöglich ist oder wenigstens erst nach weitläufigen Operationen stattfinden kann. Als Beispiel wird die Bestimmung der Vanadinsäure in Barium- und Bleivanadat angeführt, welche durch Kochen mit HCl und KBr sofort erfolgen kann, während zur Titration mit $KMnO_4$ zuerst das Blei, bezw. Barium entfernt werden müssen, um in schwefelsaurer Lsg. arbeiten zu können. Ganz unmöglich ist die Titration mit $KMnO_4$ bei Ggw. von Molybdänsäure, da dieselbe durch $SO_2$ u. $H_2S$, ebenso wie die Vanadinsäure, in ein niederes Oxydul verwandelt wird, welches bei Zusatz von Permanganatlösung sich wieder oxydiert.

Die Trennung der Phosphorsäure von Vanadinsäure läſst sich durch Chlorstrontiumlösung bei Ggw. von Salmiak nicht genau ausführen, obwohl aus reiner Phosphorsäurelösung diese Säure quantitativ sich fällen lieſs. Dagegen läſst sich aus Mischungen von Vanadinsäure und Phosphorsäure letztere gut bestimmen, wenn man die Vanadinsäure durch $SO_2$ reduziert und das Reduktionsmittel durch Kochen entfernt. Zu der konz. Lsg., welche jetzt neben $H_3PO_4$ Vanadintetroxyd enthält, wird nach dem Erkalten Ammoniumnitrat u. wenig konz. $HNO_3$ gesetzt und mit Molybdänlösung die erstere gefällt. Überwiegen die Mengen von Vanadintetroxyd, so kann beim Stehen der mit Molybdänlösung versetzten Fl. Oxydation des Tetroxydes eintreten und der Phosphorsäuregehalt zu hoch gefunden werden. Um dies zu vermeiden, erwärmt man zur Beförderung der Abscheidung des phosphormolybdänsauren Ammons die Fl. auf 55—60°; man kann dann sofort nach dem Erkalten abfiltrieren. In diesem Falle muſs aber ein groſser Überschuſs von Molybdänsäure vorhanden sein. Der Phosphorsäureniederschlag wird in $NH_3$ gel. und in phosphorsaure $NH_4$-Mangnesia umgewandelt. Die Analyse einer Verb., die nur die beiden Substanzen enthält, würde sich nach dieser Methode so ausführen lassen, daſs man die Substanz mit HCl und Bromkalium kocht und aus der Menge des durch Br freigemachten Jods die Vanadinsäure bestimmt. Die zurückbleibende Lsg. wird mit wenig $H_2SO_4$ zur Trockene eingedampft, in W. aufgenommen mit $SO_2$ behandelt und auf die beschriebene Weise die Phosphorsäure bestimmt. Will man in derselben Substanz noch die Alkalien bestimmen, so wird die Lsg. des Körpers in Essigsäure sd. h. mit Bleiacet gefällt und mit dem getrockneten Nd., wie oben angegeben, verfahren. Das Filtrat vom Bleiniederschlag dient zur Bestimmung der Alkalien. Das im Nd. befindliche Blei wird nach der Bestimmung des Vanadins und vor der Fällung der Phosphorsäure durch $H_2S$ entfernt. (Diss. Berlin. [1/3.] Lab. d. Bergakad.) PROSK.

**E. Mathieu-Plessy**, *Notiz über das geschmolzene Ammoniumnitrat. I. Bereitung eines neuen Reagens auf Rohrzucker, Traubenzucker und Pyrogallussäure.* Das Ammoniumnitrat, bei 200° geschmolzen und mit Bleinitrat versetzt, l. dieses auf, und es entsteht eine bei 125—130° schm. M. (Metanitrat), welche mit $H_2SO_4$ nicht gefällt wird u. in Platten gegossen werden kann; Vf. nennt das Präparat „weiſses schmelzbares Salz“. Setzt man dem letzteren in geschmolzenem Zustande noch Bleioxyd hinzu, so erleidet die Gesamtmasse nur einen Verlust von 0,22%, und es bleibt ein Prod. zurück, welches „Graues schmelzbares Salz“ genannt wird. Das Blei ist darin

als Ortho- u. Paranitrat vorhanden. Beide Präparate sind nicht als Verbb. anzusehen; das Ammoniumnitrat kann als Lösungsmittel des Meta- u. Paranitrats des Bleis angesehen werden; das Paranitrat schm. über 100°, fast bei 102°. Die Lsg. des grauen schmelzbaren Salzes liefert mit Traubenzucker eine kirschrote, mit Rohrzucker eine hellbraune und mit Pyrogallussäure eine chromgrüne Färbung. II. *Eine neue Darstellung von Oxamid und Oxaminsäure.* Wird in das geschmolzene Ammoniumnitrat Ammoniumoxalat eingetragen, so spaltet sich W. ab u. man erhält das Oxamid u. die Oxaminsäure. Das oxaminsaure Barium krystallisiert mit 3 Mol. W. u. ist wl. in W. (Mulh. **60**. 69—75. [27/11.*] Febr.) PROSKAUER.

**Th. Baumann,** *Über das Nigrisin.* Als charakteristische Rk. auf Nigrisin kann die folgende gelten: Man fällt eine wss. Lsg. des Farbstoffes mit Natronlauge und extrahiert die Base mit Benzin oder Ä., worin sie sich kirschrot l.; die dekantierte Lsg. wird mit W. und Essigsäure versetzt, wobei die Färbung unter Übergang in Blaugrün in die wss. Schicht eingeht. — Tannin (50 g in 50 g Natriumacetat und 250 ccm W. gel.) im Überschuſs giebt einen grauen, in h. W. l., sowie in Essigsäure und Salzsäure unl. Nd. Das Nigrosintannat, wenn es mit W. gut ausgewaschen ist, l. sich aber schon in der Kälte in Essig- u. Weinsäure auf. Kaliumdichromat liefert einen braunen Nd., unl. in W., l. in Essig- und Weinsäure mit graublauer Farbe, in HCl mit grauroter Farbe. Kaliumsulfocyanid giebt eine schwarze Fällung, welche gut ausgewaschen in HCl u. Essigsäure graublau sich auflöst. Alkalien, sowie Salzlsgg. (NaCl, $BaCl_2$, Na-Acetat etc.) fällen die Farbbase. Zn-Pulver u. Essigsäure oder HCl reduzieren das Nigrosin; die braune Lsg. nimmt auf Zusatz von $Fe_2Cl_6$ ihre ursprüngliche Nuance an, ebenso durch Oxydation an der Luft, wenn man Filtrierpapier damit tränkt.

Das Nigrisin läſst sich sowohl in der Druckerei, wie Färberei verwenden, weil sich die verschiedensten Nuancierungen durch Vermischen mit anderen Farbstoffen herstellen lassen. Auch läſst es sich direkt auf die gebleichte Baumwollenfaser fixieren, wofür verschiedene Vorschriften angegeben werden. Die Farben widerstehen dem Waschen u. Licht u. lassen sich mit Leichtigkeit fixieren. (Mulh. **60**. 65—68. [30/10.*] Febr.) PROSKAUER.

**Carl Böttinger,** *Über eine neue Reaktion des Tannins.* Nachdem Vf. schon früher (**88**. 921; **89**. 1045) auf das Verhalten des Tannins gegen salzsaures Phenylhydrazin und essigsaures Natrium hingewiesen hatte, ergab eine genauere Unters. folgendes. Wird Tannin mit Phenylhydrazin im Verhältnis 1 : 1 in wss. Lsg. gekocht oder im Verhältnis 1 : 2 direkt auf 100° erhitzt, so entsteht als Hauptprodukt ein Gemisch von Körpern, welches sich in Ä. und h. W. löst und beim Versetzen mit Natronlauge unter Abspaltung von Phenylhydrazin eine prachtvoll *grünblaue*, gelb werdende Lsg. giebt. Gallussäure und Pyrogallol liefern dieses Prod. nicht. Der die Färbung verursachende isolierte Körper krystallisiert aus W. in farblosen Rosetten, welche sich an der Luft lichtgelb färben u. in warmem Phenylhydrazin leicht lösen. Diese Lsg. mit Essigsäure gekocht, liefert ein in Ä. ll. Öl, das sich in Natronlauge unter Abspaltung von Phenylhydrazin prachtvoll grünblau löst. Der Körper schm. unter vorheriger Gelbfärbung bei ca. 112° und zers. sich bei 130—140° unter Gasentwickelung. In Spuren erkennt man denselben durch Überschichten der alkoh. Lösung mit Äther an der zwischen Äther und Wasser auftretenden grünblauen Zone. Filtrierpapier, mit der ammoniakalischen Lsg. getränkt, wird erst lichtblau, dann violett. Wie Gallussäurephenylhydrazid reagiert der Körper mit Eisenchlorid, indem durch Spuren Blaufärbung, durch mehr Gründunkelfärbung, durch Zusatz von Ammoncarbonat reines Violett hervorgebracht wird. Die entsprechenden Färbungen des Gallussäurephenylhydrazids sind blau, schwärzlichblau u. rotviolett. Der Körper bildet sich aus dem Extrakt des italienischen SUMACHS, nicht aus Eichenholzextrakt

und Eichenlohauszug. Auf die aus den letzteren erhältlichen Phenylhydrazinderivate wird Vf. später zurückkommen. (A. **256**. 341—44. 26/3. [5/1.] Worms.) WACHTER.

**J. H. Wainwright**, *Prüfung des Glycerins.* Zur Unterscheidung des Rohglycerins vom Reinglycerin verfährt Vf. wie folgt: 1. Man löst 5 ccm der Probe in 20 ccm destilliertem W., fügt 5 ccm 2%ige $AgNO_3$-Lsg. hinzu, schüttelt um u. setzt 1 Stunde beiseite. Reinglycerin trübt sich nicht, wird höchstens schwach gelbbraun gefärbt; Rohglycerin erzeugt beinahe sogleich einen starken Niederschlag, welcher je nach der Art der Verunreinigung zwischen weiſs und schwarz variiert. 2. Zu 5 ccm der Probe und 5 ccm W. fügt man 10 ccm Bleiessig (durch Erhitzen von 10 g Bleiacetat und 8 g PbO in 500 ccm W.) und überläſst das Gemisch 1 Stunde der Ruhe. Reinglycerin erzeugt keinen Nd., während Rohglycerin einen deutlichen, flockigen Nd. liefert. In sd. Lsg. sind diese Rkk. noch schärfer. (Monit. indust.; RFa. **3**. 155—56. New-York. Univ.-Lab.) HEFELMANN.

**A. Jorissen u. J. Henrard**, *Einige Beobachtungen über die Ermittelung fremder Fette in der Butter.* (Schluſs von **90**. I. 816.) Die Vff. widmen der Entwickelung der MEISSL'schen Methode, insbesondere den Arbeiten von WOLLNY, SENDTNER und v. RAUMER, HILGER u. SENDTNER, MUNIER, VIRCHOW, SCHWEISSINGER, CORNWALL und SCHIPPEN-WALLACE, MANSFELD, BESANA, NILSON u. MAYER eine eingehende Besprechung und gelangen, unterstützt durch ihre eigenen Erfahrungen, zu dem Ergebnis, daſs die MEISSL'sche Methode mit Hilfe verhältnismäſsig einfacher Manipulationen die Unterscheidung von Butter und Margarine mit Sicherheit ermöglicht und den Zusatz von beträchtlichen Mengen fremder Fette in Naturbutter nachzuweisen gestattet. Bekanntlich besitzt das Butterfett bei 100° eine höhere D. als die meisten anderen Fette und kann daher die Bestimmung von $D_{100}$. einer Butterprobe als Reinheitsprüfung verwendet werden ($D_{100}$. 0,866—0,868). BENEKE hatte schon darauf aufmerksam gemacht, daſs Sesamöl und Mohnöl dieselbe $D_{100}$. wie Naturbutter besitzen; die Vff. haben nun die interessante Beobachtung gemacht, daſs Pferdefett im KÖNIG'schen Aräometer $D_{100}$. 0,865—0,866 zeigt, was um so mehr Beobachtung verdient, als der Rat von Altona konstatiert hat, daſs in dieser Stadt Margarine mit Pferdefett verfälscht worden ist. (RFa. **3**. 152—55.) HEFELMANN.

**L. Reuter**, *Über den Nachweis von Eiweiſs in antipyrinhaltigem Harn.* Gelegentlich des Referates der Arbeit von MERCIER (**90**. I. 737) bemerkt Vf. folgendes: Ein Arzt der Heidelberger Klinik gab einem an Albuminurie leidenden Patienten, bei dem Fieber eingetreten war, Antipyrin. Vor der Anwendung des letzteren wurde Eiweiſs im Harn in ziemlicher Menge gefunden, nach Anwendung des Antipyrins — dessen Nachweis sowohl direkt im Harne, wie besonders im Rückstande der Chlf-Ausschüttelung vorzüglich gelang — gaben ebenfalls sämtliche für Eiweiſsnachweis empfehlenswerte Reagenzien dieselbe Rk., wie vor der Antipyrinmedikation. Eine Unmöglichkeit des Nachweises von Eiweiſs konnte in keinem Falle beobachtet werden. (ApZ. Rep. **1**. 113. 23/4.) PROSKAUER.

**E. Wein**, *Die quantitative Bestimmung des Traubenzuckers nach der gewichtsanalytischen Methode mit Fehling'scher Lösung.* Bei Benutzung der ALLIHN'schen Tabelle, vermittels welcher man aus der gewonnenen Cu-Menge die entsprechende Menge Traubenzucker direkt abliest, muſs bekanntlich eine andere alk. Cu-Lsg. und nicht die bekannte FEHLING'sche Lsg. benutzt werden. Um nun die gewöhnliche FEHLING'sche Lsg. (173 g Seignettesalz in 400 ccm W. gel., mit 100 ccm einer Natronlauge vers., die 516 g NaOH in 1 l enthält) bei diesen Zuckerbestimmungen benutzen zu können, hat Vf. eine neue Tabelle ausgearbeitet, bei deren Benutzung folgende Punkte zu beachten sind. 1. Die FEHLING'sche Lsg. ist unverdünnt anzuwenden. 2. 30 ccm Cu-Lsg. (69,278 g $CuSO_4.5H_2O$ in 1 l) und 30 ccm obiger Seignettesalzlsg. sind erst kurz vor der Bestimmung zusammen zu mischen. 3. Die Zuckerlsg. darf

nicht mehr als 1%ig sein, konzentriertere Lsgg. sind entsprechend zu verdünnen. 4. Die Kochdauer des Gemisches von FEHLING'scher Lsg. und Zuckerlsg. beträgt zwei Minuten. 5. Die Filtration erfolgt nicht durch Papier-, sondern Asbestfilter.

| Cu mg | Zucker mg | Cu mg | Zucker mg | Cu mg | Zucker mg |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 4,5 | 165 | 83,4 | 320 | 166,7 |
| 15 | 4,0 | 170 | 86,0 | 325 | 169,4 |
| 20 | 9,5 | 175 | 88,6 | 330 | 172,2 |
| 25 | 12,0 | 180 | 91,2 | 335 | 176,0 |
| 30 | 14,6 | 185 | 93,5 | 340 | 177,8 |
| 35 | 17,1 | 190 | 96,4 | 345 | 180,6 |
| 40 | 19,6 | 195 | 99,1 | 350 | 183,3 |
| 45 | 22,1 | 200 | 101,7 | 355 | 186,1 |
| 50 | 24,6 | 205 | 104,4 | 360 | 188,9 |
| 55 | 27,2 | 210 | 107,0 | 365 | 191,8 |
| 60 | 29,7 | 215 | 109,7 | 370 | 194,7 |
| 65 | 32,2 | 220 | 112,3 | 375 | 197,6 |
| 70 | 34,7 | 225 | 115,0 | 380 | 200,5 |
| 75 | 37,3 | 230 | 117,6 | 385 | 203,4 |
| 80 | 39,8 | 235 | 120,2 | 390 | 206,3 |
| 85 | 42,3 | 240 | 122,9 | 395 | 209,1 |
| 90 | 44,8 | 245 | 125,5 | 400 | 212,0 |
| 95 | 47,4 | 250 | 128,3 | 405 | 214,9 |
| 100 | 49,9 | 255 | 131,1 | 410 | 217,8 |
| 105 | 52,4 | 260 | 133,7 | 415 | 220,7 |
| 110 | 54,9 | 265 | 136,4 | 420 | 223,6 |
| 115 | 57,5 | 270 | 139,1 | 425 | 226,5 |
| 120 | 60,0 | 275 | 141,9 | 430 | 229,4 |
| 125 | 62,5 | 280 | 144,6 | 435 | 232,4 |
| 130 | 65,1 | 285 | 147,3 | 440 | 235,3 |
| 135 | 67,7 | 290 | 150,0 | 445 | 237,6 |
| 140 | 70,3 | 295 | 152,8 | 450 | 240,6 |
| 145 | 73,9 | 300 | 155,6 | 455 | 243,5 |
| 150 | 75,5 | 305 | 158,3 | 460 | 246,5 |
| 155 | 78,2 | 310 | 161,1 | 465 | 249,4 |
| 160 | 80,8 | 315 | 163,9 | 470 | 252,4 |

Die zwischen den angegebenen Zahlen für Cu liegenden Werte lassen sich leicht durch einfache Rechnung finden. (ABH. **30**. 527; ChZ. **14**. Rep. 106.) HEFELM.

**O. Langkopf**, *Über die Bestimmung des Milchfettes in den Molkereien.* Vf. empfiehlt die aräometrische Milchfettbestimmung nach SOXHLET und diejenige von DE LAVAL mittels des Laktokrits. Letztere Methode wird in den Molkereien wie folgt ausgeführt: 10 ccm Milch werden mit 10 ccm eines Gemisches von 95 Vol.% Essigsäure (96%) und 5 Vol.% $H_2SO_4$ in einem Reagensglase, welches mit einem durchbohrten Gummistopfen, dem eine 20 cm lange Glasröhre eingeführt ist, geschlossen ist, in einem Wasserbade 7—8 Minuten lang erhitzt. Nach der angegebenen Zeit ist alles Caseïn völlig gelöst und das Milchfett schwimmt oben auf. Der Inhalt der Kochgläser wird nun in die Proberöhrchen gefüllt, welche letztere aus einer Kapsel von Messing mit Pt-Beschlag bestehen, in welche eine dicke, graduierte Glasröhre mit engem Lumen genau hineinpafst, wie der Kolben einer Spritze. Man füllt zuerst die Kapsel mit der gut durchschüttelten Mischung, worauf schnell die Glasröhre in die Kapsel bis auf den Boden geschoben wird, so dafs der Inhalt in die Röhre hinaufsteigt. Die gefüllten Röhrchen werden mit der Kapsel nach aufsen und der offenen Röhre nach innen auf einer um eine Spindel drehbaren, wagerechten Stahlscheibe befestigt, welche sich im Inneren eines topfartigen und mit Deckel geschlos-

senen eisernen Gefäfses befindet. Durch direktes Einleiten von Dampf durch eine Öffnung des Deckels wird der Apparat vorerst auf 50—60° erwärmt. Durch Dampfkraft wird jetzt die Scheibe 10 Minuten lang mit 6—7000 Umdrehungen in der Minute gedreht. Das Milchfett ist dadurch völlig von dem Säuregemisch getrennt u. kann als innere Schicht des Röhrchens an der graduierten Röhre direkt abgelesen werden. Jeder Teilstrich Fett entspricht $^1/_{10}$% Milchsaft in 10 ccm Milch. (PZtg. 35. 225. Meldorf.) HEFELMANN.

**Z. v. Milkowski**, *Zur Bestimmung des Stärkemehles in Getreidearten.* Vf. sucht an der Hand von je zwei Analysen von Braugersten darzuthun, dafs die Barytmethode von A. v. ASBOTH mit derjenigen von MÄRCKER gut übereinstimmende Resultate liefert. Die auf direkter Inversion mit Säuren beruhende Methode hält Vf. dagegen bei Gerstenunterss. für unzuverlässig, da hierbei auch andere Körper, wie Cellulose und Pektinstoffe, als Stärkemehl in Rechnung gebracht werden. Bei Zuckerbestimmungen zieht Vf. die ALLIHN'sche gewichtsanalytische und die SOXHLET'sche volumetrische Bestimmung der nur annähernde Resultate liefernden REISCHAUER'schen Methode vor. (ZA. **29**. 134—36. Dortmund.) HEFELMANN.

## Technische Chemie.

**Léo Vignon**, *Gerbstoffe als Mittel gegen Kesselsteine.* Bei Unters. solcher im Handel vorkommender Mittel hat Vf. hier und da Gerbstoff vermischt mit Soda gefunden. Vf. weist nun nach, dafs solche Mittel nicht nur nichts nützen, sondern im Gegenteil für das Kesselblech schädlich sind. (BPar. [3.] **3**. 410—13.) SACHSSE.

**Paul Lohmann**, *Die Erzeugung der Kohlensäure in den Mineralwasserfabriken.* Zur Erzeugung von $CO_2$ für die Herstellung künstlicher Mineralwässer bediente man sich bisher des $CaCO_3$ in Form von Marmor oder Kreide, des $MgCO_3$ in Form von Magnesit oder des Gemenges beider, des Dolomits. Der Magnesit wurde am meisten bevorzugt, weil die Reinigung von $CO_2$ aus diesem Materiale mit den geringsten Schwierigkeiten verknüpft ist. Der Verwendung der flüssigen $CO_2$ stehen die Mineralwasserfabriken augenblicklich noch kühl u. ablehnend gegenüber, Vf. ist jedoch der Überzeugung, dafs voraussichtlich bald ein Umschwung zu Gunsten dieser eintreten werde, da der Magnesit später nutzbringender als Material der SOREL'schen hydraulischen Cemente verwendet werden dürfte. Vorläufig kommt, wie Vf. bemerkt, den hydraulischen Cementen allerdings nur eine begrenzte Verwertbarkeit zu, da dieselben sehr hygroskopisch sind; eine Vereinigung der Cementfabrikation mit der Herstellung der flüssigen $CO_2$ ist nach Ansicht des Vf.s aus technischen Gründen unmöglich. Völlig reines, geruchloses $CO_2$ ist auch nach dem Verfahren von WALCHOFF u. OZOUF zu erhalten, welche das durch Verbrennen von Koks aus möglichst schwefelfreier Kohle erzeugte Gas in eine $K_2CO_3$- oder $Na_2CO_3$-Lösung einleiten, das gebildete Dicarbonat abscheiden u. durch Hitze zersetzen. Das Verfahren ist jedoch zu kompliziert und liefert nicht völlig luftfreie $CO_2$. Auch die Darst. von $CO_2$ aus Kalkstein mittels überhitzten Wasserdampfes hält Vf. für zu kostspielig. Mit dem bisherigen Verfahren kann nur die Anwendung der flüssigen $CO_2$ in Wettbewerb treten. Die ersten praktischen Verss. wurden im Frühjahr 1880 von der Firma WOLFF u. CALMBERG in Berlin, sowie im Sommer 1883 von WOLFF in Berlin und SOHNKE in Leipzig angestellt und ergaben hinsichtlich der Güte des Fabrikates ein gutes Resultat, der Preis der verbrauchten $CO_2$ stellte sich jedoch damals um $^1/_3$ höher, als der des aus Magnesit und $H_2SO_4$ erzeugten Gases. Nach dem Fortfall der RAYDT'schen Patente ist die Kohlensäureindustrie, welche derzeit 17 Anlagen zählt, namentlich infolge der Bemühungen der Aktiengesellschaft für Kohlensäureindustrie in Berlin so vervollkommnet worden, dafs Vf. flüssiger $CO_2$ als das Material

der Zukunft für die Mineralwasserfabrikation erklärt. (PZtg. **35**. 78—90 u. 249—51. Berlin.) HEFELMANN.

**Einwirkung** *des Gehaltes an Schwefel in den Kohlen auf die Thonwaren.* Das in älteren Zeiten fabrizierte Ziegelmaterial gilt im wesentlichen für widerstandsfähiger als das heutige. Vf. führt diese Thatsache auf den Schwefelgehalt der Kohlen zurück, welcher als schweflige Säure in die Steine eindringt und zur Bildung von Schwefelsäure Veranlassung giebt. (Th. **14**. 59—60. 1/2.) SACHSSE.

**Sell,** *Über die Reinigung von Rohspiritus und Branntwein nach dem Verfahren von J. Traube und G. Bodländer.* (ZSp. **13**. 75—76. 81—82. 91—93 u. 98—99; C. **90**. I. 781.) BODLÄNDER.

**J. H. Long** und **C. E. Linebarger**, *Untersuchung von Fuselöl.* Das Fuselöl, welches aus einer Spritfabrik in Chicago stammte, in der hauptsächlich Kornspiritus verarbeitet wird, wurde über trockenem Kupfersulfat und darauf über Potasche entwässert und fraktioniert destilliert. Es gingen über bei:

| 80—90° | 90—95° | 95—105° | 105—115° | 115—120° | 120—125° | 125—130° | 130—133° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,7% | 0,8% | 1,5% | 3% | 5,5% | 9,5% | 24% | 51,5% |

und 2,5% betrug der Verlust samt dem Destillationsrückstande. Zur näheren Prüfung der einzelnen Fraktionen wurden die darin enthaltenen Alkohole in die Bromide übergeführt und diese wurden fraktioniert destilliert. Der Nachweis von aktivem Amylalkohols neben inaktivem erfolgte durch Überführung in die Bariumamylsulfate und Trennung derselben voneinander durch häufiges Umkrystallisieren. Das Fuselöl bestand zu drei Viertel aus aktivem u. inaktivem Fuselöl; der Rest enthielt hauptsächlich Isobutylalkohol, weniger Isopropyl- und Äthylalkohol und Spuren normalen Propyl- u. Butylalkohols. Der geringe Destillationsrückstand enthielt Alkohole und Ä. (ZACh. **4**. Januar; ChN. **61**. 185—87.) BODLÄNDER.

**E. Meissl,** *Terpentinöl als Branntweindenaturierungsmittel.* Vf. bezeichnet das sogen. „Wiener-Neustädter" oder kurzweg „Neustädter Terpentinöl" als zur Denaturierung des Branntweines besonders geeignet, da dessen D. 0,861—0,865 völlig den amtlichen Anforderungen entspricht. Dasselbe wird vorwiegend aus Föhrenharz gewonnen. Russisches, französisches u. amerikanisches Terpentinöl, besonders ersteres, sind in Bezug auf D. stets viel zu hoch. — Bisher hielt es für den Gewerbtreibenden sehr schwer, ein geeignetes Terpentinöl zu beschaffen. (ZA. **29**. 142. Wien.) HEFELM.

**P. Cazeneuve** u. **L. Ducher,** *Über die Weine aus trockenen Trauben und ihren Stickstoffgehalt.* Seitdem man in Frankreich trockene Trauben einführt, um damit die natürlichen Weine zu verbessern, hat man Verss. zur Auffindung von Merkmalen gemacht, durch welche diese Verfälschungen entdeckt werden könnten. Anfänglich war dies sehr leicht, da die Fabrikation sehr unvollkommen war, jetzt aber versagen die früher angewandten Mittel so vollständig, daſs der internationale Chemikerkongreſs in Paris 1889 noch erklären muſste, daſs es überhaupt kein Mittel gäbe, um mit Gewiſsheit die Ggw. von Wein aus trockenen Trauben im natürlichen Weine nachzuweisen. Vff. machen darauf aufmerksam, daſs die Weine aus trockenen Trauben häufig N-reicher sind als die aus frischen und empfehlen weitere Unters., wie weit sich dieses Verhältnis zur Erreichung des gewünschten Zweckes benutzen lasse. (BPar. [3.] **3**. 514—18.) SACHSSE.

**S. Bein,** *Ergebnisse einiger Versuche der Einwirkung fettartiger Stoffe auf Schieſspulver.* Vf. hat die Einw. verschiedener Fette, Öle etc., wie Oleïn, Leinöl, Thran, Holzteer, Steinkohlenteer, Mineralöl und Baumöl auf verschiedene Schieſspulversorten einer eingehenden Prüfung unterworfen und ist dabei zu folgenden Resultaten gelangt: 1. Jedes Pulver ist vermöge seiner Zus. (Kohlengehalt) im stande, fettige Substanzen aufzusaugen und festzuhalten. 2. Die Entzündlichkeit eines

Pulvers wird durch ein Aufsaugen von Fett und fettähnlichen Substanzen benachteiligt, und zwar: a. die Entzündlichkeit rückt in eine höhere Temperatur *sofort* nach vorgenommener Fettung: *α.* bei mittelkörnigem, gewöhnlichem Schiefspulver erst wesentlich von 10% aufwärts; *β.* bei feinkörnigem Schiefspulver schon bei 2%, bei Zünderpulver ebenfalls schon bei 2%, und sind feinkörnige Pulver, die mit 3 oder 4% gemischt sind, schwer oder nicht mehr mit den gewöhnlichen Mitteln zu entzünden. b. Die Entzündlichkeit wird in eine höhere Temperatur gebracht (oder durch gewöhnliche Mittel nicht mehr erreicht) nach *längerer* Berührung mit Fett *α.* bei mittelgekörntem Pulver, wenn es mit etwa 4% Fett gemischt wird, *β.* bei allen feingekörnten und Mehlpulver schon von 2% aufwärts. 3. Die Verbrennungsgeschwindigkeit, bez. die Dauer der Verbrennung einer bestimmten Pulverprobe wird sowohl *sofort* nach dem Zusammenbringen und innigem Mischen mit Fett, als auch nach längerem Liegen in derart präpariertem Zustande beeinträchtigt, indem die Geschwindigkeit des Abbrennens verlangsamt und daher die Dauer des Abbrennens einer bestimmten Pulvermenge gegenüber einer gleichen ungefetteten vergrößert wird. 4. Die Triebkraft des Pulvers wird durch einen Fettgehalt ebenso erniedrigt, wie durch jede Art von Fl., indem die Verbrennung verlangsamt, die Verbrennungstemperatur dadurch erniedrigt und zur Bildung des Dampfes der Fl. (des Fettes) mehr Wärme erfordert wird, als der Dampf zur Spannung beiträgt. 5. Die verschiedenen Fettarten üben zwar alle einen verändernden, jedoch unter einander nicht wesentlich verschiedenen Einfluſs auf das Pulver aus. — Diesen Nachteilen stehen folgende Vorteile eines Fettzusatzes gegenüber. Durch Verminderung der Spannung wird es möglich, die Rohr- und Geschützwände leichter herzustellen. Die eingetretene Verminderung der Triebkraft kann dadurch behoben werden, daſs die Pulverpräparate derart hergestellt werden, daſs die Gasentwickelung von Augenbick zu Augenblick steigt und erst im Augenblick, als das Projektil das Rohr verläſst, die notwendige Triebkraft erzeugt. Wie Vf. mit Hülfe einer mathematischen Entwickelung zeigt, wird die Bewegungsgeschwindigkeit des Geschosses infolge verminderten Druckes nicht vermindert, sondern es wird vielmehr die gröſste Geschwindigkeit eines Geschosses erreicht, wenn die Kraftentwickelung (Gasentwickelung) allmählich statt hat. (ZAng. **90**. 217—22. Berlin. ZIUREK's Lab.) HEFELMANN.

**Émile Blanchard**, *Künstliche Erzeugung von Seide.* Mit Beziehung auf neuere Verss. in dieser Richtung sagt Vf., daſs er schon vor 25 Jahren die Hoffnung auf künstliche Herstellung der Seide oder eines seideähnlichen Stoffes ausgesprochen habe. Über die Art, wie dies geschehen solle, spricht er sich freilich nur andeutungsweise aus. Er meint, daſs die Konstituenten der Seide schon in der Nahrung, also in den Maulbeerblättern, vorhanden sind. Nachdem die Prodd. der Verdauung das Blut der Tiere passiert haben, wirken die Wandungen der Drüsen, in welchen die Seide erzeugt wird, als Membran, durch welche die Trennung der Nährstoffflüssigkeit von der Substanz, welche die Seide giebt, bewirkt wird. (Cr. **110**. 772 bis 74. [14/4.*].) SACHSSE.

## Notizen.

**M. König**, *Wie hat der praktische Landwirt Düngungsversuche anzustellen, um zuverlässige, im Wirtschaftsbetriebe verwendbare Ergebnisse zu erhalten?* (NZRb. **24**. 170—75. 181—87 und 195—97.)

**A. Morgen**, *Vereinbarungen und analytische Methoden in der Düngerfabrikation.* Enthält: I. Die Bestimmung des Stickstoffs, des Ammoniaks und der Salpetersäure. II. Die Bestimmung der Phosphorsäure. III. Die Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde, Kalk, Kali etc. IV. Verschiedenes. (ChI. **13**. 135—44.)

Schluſs der Redaktion: den 20. Mai 1890.

# Chemisches Central-Blatt.

1890 Band I. No. 23. 4. Juni.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

**R. Nasini**, *Über den gegenwärtigen Stand der Theorien, welche sich auf das Lichtbrechungsvermögen organischer Verbindungen beziehen.* Schon in mehreren früheren Abhandlungen hat Vf. darauf hingewiesen und selbst experimentelle Beweise dafür geliefert, daſs das von BRÜHL ausgesprochene Gesetz, daſs die Molekularrefraktion gleich der Summe der Atomrefraktionen ist, selbst wenn man die von BRÜHL zugegebenen Beschränkungen — wechselnde Wertigkeit und einfache u. mehrfache Bindung der Atome — in Rechnung bringt, keine allgemeine Gültigkeit besitzt. In dieser Abhandlung sucht nun Vf. darzuthun, daſs BRÜHL, der diese Abweichungen dem störenden Einflusse der Dispersion zuschreibt, im Unrechte ist. Er geht fast die ganze in den letzten Jahren über diesen Gegenstand erschienene Litteratur durch und zeigt, daſs die gefundenen Thatsachen mit der Annahme BRÜHL's in Widerspruch stehen: Manche Körper, die eine geringe Dispersion besitzen, zeigen groſse, andere wieder von groſser Dispersion zeigen geringe Abweichungen.

Auch die von BRÜHL zur Berechnung der Refraktion benutzte Formel $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ erscheint ihm nicht besser als die Formel $\frac{n^2-1}{d}$, welche noch bei neueren Unterss. sich als mindestens gleichwertig erwiesen hat. BRÜHL habe erstere Formel nur deshalb benutzt, weil die mit ihr erhaltenen Resultate besser mit seiner Theorie in Einklang stünden.

Vf. kommt zu dem Schlusse, daſs neben der additiven Natur der Refraktionskonstanten noch konstitutive Einflüsse sich geltend machten, über die jedoch Näheres noch nicht bekannt ist. (Gz. **20**. 1—18. 1. Jan. Nov. 89. Rom.) LE BLANC.

**Philippe A. Guye**, *Einfluſs der chemischen Konstitution der Kohlenstoffverbindungen auf den Sinn und die Änderungen ihres Drehungsvermögens.* Ein im Sinne VAN'T HOFF's und LE BEL's tetraëdrisch gedachtes Kohlenstoffatom besitzt sechs Symmetrieebenen, die sämtlich durch den Schwerpunkt desselben gehen. Lagern sich an die Ecken vier gleiche Radikale an, so bleibt der Schwerpunkt des Kohlenstoffatoms in den Symmetrieebenen, wird aber verschoben, sowie verschiedenartige Radikale substituiert werden. Als Maſs der Asymmetrie betrachtet Vf. das Prod. der Abstände des Schwerpunktes von den sechs Symmetrieebenen, und vermutet, daſs dieselbe Gröſse ein Maſs für das Drehungsvermögen der Verb. sei. Das Prod. ist von Null verschieden, wenn der Schwerpunkt in keiner der Symmetrieebenen liegt, und kann positiv und negativ werden, je nachdem das Prod., dessen Faktoren zu beiden Seiten der Symmetrieebene positiv oder negativ gezählt werden, eine gerade oder ungerade Anzahl negativer Faktoren besitzt. Dann muſs in den Fällen, wo bei Ersetzung eines Radikals durch ein anderes der Schwerpunkt auf denselben Seiten der Symmetrieebenen bleibt, das Drehungsvermögen der so entstandenen Verb. dasselbe Zeichen bewahren u. zwar zu- bez. abnehmen, je nachdem der Schwerpunkt des Moleküls sich von den Symmetrieebenen entfernt oder sich ihnen nähert. Ein Zeichenwechsel des Drehungsvermögens tritt ein, wenn infolge der Substitution der Schwerpunkt von der einen Seite einer Symmetrieebene auf die andere verschoben wird.

Unter der weiteren Annahme, daſs man mit hinreichender Annäherung die Massen der Radikale sich in den Ecken des Tetraëders konz. denken kann, wird eine Prüfung obiger Entwickelungen an der Erfahrung möglich; Vf. diskutiert die Änderungen, welche die organischen Derivate der Weinsäure bezüglich ihres Drehungsvermögens aufweisen. Ersetzt man in derselben die H der Carboxylgruppen durch $CH_3$, $C_2H_5$ etc., so wird sich der Schwerpunkt von den Symmetriebenen entfernen; in der That ist mit diesen Substitutionen eine um so bedeutendere Vergröſserung des Drehungsvermögens verbunden, je schwerer die substituierten Massen sind. Ersetzt man in der Weinsäure die beiden Hydroxylgruppen durch das Radikal $OCOC_6H_5$, so besitzt die so entstandene Verb. ein entgegengesetztes Drehungsvermögen, einer Verschiebung des Schwerpunktes auf die andere Seite einer Symmetrieebene entsprechend. In ähnlicher Weise kann man sich davon Rechenschaft geben, daſs die Ester der Dibenzoylweinsäure u. der Diacetylweinsäure ein mit zunehmender Masse der substituierten Radikale abnehmendes Drehungsvermögen besitzen, welches im letzteren Falle zwischen dem Methyl- und Äthylester sein Zeichen wechselt. (Cr. **110**. 714—16. [31/3.*].) NERNST.

**Sarrau**, *Charakteristische Gleichung des Stickstoffes.* Um die Beziehung zwischen Volum v, Druck p und absoluter Temperatur T des Stickstoffes darzustellen, wendet Vf. die von CLAUSIUS erweiterte VAN DER WAALS'sche Formel an:

$$p = \frac{RT}{v-\alpha} - \frac{K\varepsilon - T}{(v+\beta)^2}.$$

R, $\alpha$, $\beta$, K, $\varepsilon$ bedeuten die spezifischen Konstanten. Die Formel stellt bei passender Wahl der zahlreichen Konstanten die Beobachtungen von AMAGAT u. REGNAULT befriedigend dar. Kritischer Druck und Temperatur ergeben sich zu 32,9 Atm. und —142°, im Einklang mit den direkten Messungen (33—35 Atm. und —145 bis 146°). (Cr. **110**. 880—84. [28/4.*].) NERNST.

**Berthelot** und **André**, *Bildungs- und Verbrennungswärme stickstoffhaltiger Derivate der Eiweiſskörper. Glykokoll*, $C_4H_5NO_4$. Verbrennungswärme für 1 g 3133,6 cal., oder für:

$C_4H_5NO_4 + O_9 = 2C_2O_4 + 5HO + N$ + 235,0 Cal. bei konst. Vol., + 234,9 Cal. bei konst. Druck.

$C_4$(Diamant) + $H_5$ + N + $O_4$ = $C_4H_5NO_4$ kryst. + 126,2 Cal.

*Alanin*, $C_6H_7NO_4$, für 1 g 4370,7 cal., für das Molekül in Grammen + 389 Cal. bei konst. Vol., + 389,2 bei konst. Dr. Bildungswärme aus den Elementen. (C Diamant) + 135,2 Cal. Die Differenz zwischen der Verbrennungswärme des Alanins u. Glykokolls beträgt 154,3 Cal., was mit der früher von den Vff. gegebenen Regel übereinstimmt. *Leucin*, $C_{12}H_{13}NO_4$, für 1 g 6526,1 cal., für das Mol. 854,9 Cal. bei konst. Vol., 855,9 Cal. bei konst. Druck. Differenz zwischen den Verbrennungswärmen des Leucins u. Alanins 155,6 × 3. Bildungswärme aus den Elementen + 158,4 Cal. *Asparagin*, $C_8H_8N_2O_6$, für 1 g 3396,8 cal., für das Mol. 448,4 Cal. bei konst. Vol., 448,1 Cal. bei konst. Druck, Bildungswärme aus den Elementen + 205,1 Cal. Lösungswärme in W. bei 14° —6,57 Cal. für das Hydrat, —5,38 für die wasserfreie Verb. Rk. der verd. HCl auf diese Lsg. + 1,8 Cal. *Asparaginsäure*, $C_8H_7NO_6$, für 1 g 2911,1 cal., für das Mol. 387,2 bei konst. Vol., 386,8 bei konst. Druck. Bildungswärme aus den Elementen 231,9 Cal. Die Umwandlung der Asparaginsäure in Asparagin: $C_8H_7NO_6 + NH_3$ Gas = $C_8H_8N_2O_6 + H_2O$, fest würde + 31,4 Cal. entwickeln. *Tyrosin*, $C_{18}H_{11}NO_6$, für 1 g 5915,9 cal., für das Mol. 1070,8 Cal. bei konst. Vol., 1071,2 bei konst. Druck. Bildungswärme aus den Elementen + 156,4 Cal. *Hippursäure*, $C_{18}H_9NO_6$, für 1 g 5659,3 cal., für das Mol. 1013,0 Cal. bei konst. Vol., 1012,9 Cal. bei konst. Druck. Bildungswärme aus den Elementen + 145,6 Cal.

Die Entstehung aus Benzoësäure u. Glykokoll, $C_{14}H_9O_4 + C_4H_5NO_4 = C_{18}H_9NO_4 + H_2O_2$, alle Körper fest, würde — 5,0 Cal. absorbieren.

Die Verbrennungswärmen dieser verschiedenen Verbb. sind mit Ausnahme des Leucins und des Harnstoffes (vgl. **90**. I. 79) gröfser als die, welche man unter der Annahme berechnet, dafs der Wasserstoff, als W. austretend, keine Wärme entwickelt, u. dafs der Kohlenstoff ebensoviel entwickelt, als ob er frei wäre. Die Überschüsse sind für die Molekulargewichte die folgenden:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Harnstoff . . | — 11,8 | Glykokoll . . | + 11,8 | Alanin . . . . . | + 2,8 |
| Leucin . . . | — 20,4 | Asparagin . . | + 1,9 | Asparaginsäure | + 33,2 |
| Harnsäure . | + 37,0 | Hippursäure | + 60,7 | Tyrosin . . . . . | + 50,0. |

Im Folgenden geben Vff. weiter die Verbrennungswärmen der vorigen Verbb. sowohl isoliert als im gel. Zustande, unter der Annahme, dafs ihr Stickstoff als Harnstoff austritt, und I alle Körper wasserfrei, II alle Körper gel. sind, unter III stehen die oben angeführten totalen Verbrennungswärmen, während IV die Differenzen von III weniger I gibt, wobei angenommen ist, dafs alle Körper wasserfrei sind, u. die $CO_2$ gasförmig ist. Wäre die letztere gelöst, so müfste die unter IV stehende Differenz um die Lösungswärme eines Äq. $CO_2$ gesteigert werden, nämlich um 2,8 für jedes Stickstoffäquivalent (14 g), wie unter V geschehen:

| | I | II | III | IV | V |
|---|---|---|---|---|---|
| Glykokoll | + 159,2 | + 167,3 | + 234,9 | 75,7 | 78,5 |
| Alanin | 313,5 | 327,5 | 389,2 | 75,7 | 78,5 |
| Leucin | 780,4 | 811,2 | 855,9 | 75,7 | 78,5 |
| Tyrosin | 995,5 | 942,6 | 1071,2 | 75,7 | 78,5 |
| Asparagin | 296,6 | 314,4 | 448,1 | 151,5 | 156,1 |
| Asparaginsäure | 311,1 | 330,7 | 386,8 | 75,7 | 78,5 |
| Hippursäure | 937,2 | 982,8 | 1012,9 | 75,7 | 78,5 |
| Harnsäure | 158,4 | 175,8 | 461,4 | 303,0 | 314,2 |

Man sieht also, dafs die so entwickelte Wärme geringer ist, als die bei der vollkommenen Verbrennung entwickelte. Bei Glykokoll u. Alanin beträgt die Differenz (IV oder V) nur etwa ein Drittel von III, bei Hippursäure u. Tyrosin nur etwa ein Dreizehntel, bei stickstoffreichen Verbb., wie Harnsäure, aber zwei Drittel. Die älteren Methoden zur Berechnung der tierischen Wärme waren also sehr unvollkommen, und der Harnstoff spielt bei dieser Berechnung eine sehr wichtige Rolle, denn unter dieser Form werden 80—85% N aus dem menschlichen Organismus ausgeschieden. (Cr. **110**. 884—89. [28/4.*].) SACHSSE.

**De Forcrand**, *Einwirkung von Erythrit auf alkalische Alkoholate.* Vf. hat vor einiger Zeit (**90**. I. 956) gezeigt, dafs Mononatriumerythrit durch Einw. von Erythrit auf Na-Methylat in methylalkoholischer Lsg. dargestellt werden kann. Indes ist das krystallinische Prod., welches man ohne weiteres erhält, nicht das Erythrat, $C_8H_9NaO_8$, sondern man mufs zu diesem Zwecke das Rohprodukt zwei Stunden auf 115° im trockenen H-Strome erhitzen, wobei es Methylalkohol verliert. Dieses intermediäre Prod. ist $C_8H_9NaO_8.C_2H_4O_2$ oder $C_8H_{10}O_8.C_2H_3NaO_2$. Ähnliche Thatsachen lassen sich auch mit Äthylalkohol beobachten. Bei Ggw. von 7 oder 8 Äq. des Äthylalkokols hat das Prod. die Formel $C_8H_9NaO_8.C_4H_8O_2$, macht man aber dieselbe Rk. bei Ggw. eines grofsen Überschusses von Äthylalkohol, so erhält man $C_8H_9NaO_8.3C_4H_8O_2$ oder $C_8H_{10}O_8.2C_4H_8O_2.C_4H_5NaO_2$. Wie diese Formeln andeuten, kann man diese Verbb. entweder als Alkoholerythrate oder als Erythritalkoholate auffassen. Indes verliert nur der erste der drei erhaltenen Körper $C_8H_9NaO_2.C_2H_4O_2$ den einatomigen A. bei 140°, die beiden anderen konnten ohne Veränderung 4—5 Stunden auf 150° erhitzt werden. Daraus folgt, dafs man die nachstehenden drei Formeln annehmen

muſs: I. $C_8H_9NaO_8.C_2H_4O_2$. II. $C_4H_5NaO_2.C_8H_{10}O_8$. III. $C_4H_5NaO_2.C_8H_{10}O_8.2C_4H_6O_2$. Das letzte dieser Prodd. könnte als Triäthyläthylat, $C_4H_5NaO_2.3C_4H_6O_2$, aufgefaſst werden, in welchem 1 Mol. $C_4H_6O_2$ ersetzt wäre durch 1 Mol. Erythrit. Indes erklärt sich auf diese Weise nicht, daſs die Wärme diesem Alkoholat nicht die beiden Mol. Äthylalkohol entzieht, um die Verb. II zu bilden. Vf. hat daher durch thermische Unters. diese Frage zu lösen gesucht.

Die Lösungswärme bei 13° ist: +0,89, −1,94, −5,10 Cal. in 6 l W. für die beiden ersten Verbb. und in 10 l für die dritte. Die Einw. von $C_2H_4O_2$ (1 Äq. = 2 l) auf $C_8H_9NaO_8$ (1 Aq. = 4 l) giebt −0,09, die von $C_8H_{10}O_8$ (1 Äq. = 2 l) auf $C_8H_9NaO_8$ (1 Äq. = 4 l) giebt +0,59, die von $2C_4H_6O_2$ (1 Äq. = 2 l) auf $C_4H_5NaO_2$. $C_8H_{10}O_8$ (1 Äq. = 6 l) kann vernachlässigt werden. Daraus leitet man ab:

$C_8H_9NaO_8$ fest + $C_2H_4O_2$ flüssig = $C_8H_9NaO_8.C_2H_4O_2$ fest . . . . + 0,81 Cal.
$C_4H_5NaO_2$ fest + $C_8H_{10}O_8$ fest = $C_4H_5NaO_2.C_8H_{10}O_8$ fest . . . . . + 10,80 „
$C_4H_5NaO_2.C_8H_{10}O_8$ fest + $2C_4H_6O_2$ flüssig =
$C_4H_5NaO_2.C_8H_{10}O_8.2C_4H_6O_2$ fest . . . . . + 8,24 „
$C_4H_5NaO_2.2C_4H_6O_2$ fest + $C_8H_{10}O_8$ fest = $C_4H_5NaO_2.C_8H_{10}O_8.2C_4H_6O_2$ fest + 10,17 „

Das erste Resultat zeigt, daſs die Fixierung von $C_2H_4O_2$ an $C_8H_9NaO_8$ exothermisch und folglich möglich, aber daſs die Wärmeentwickelung sehr schwach ist, was die vollständige Austreibung von $C_2H_4O_2$ bei 115° erklärt. Vergleicht man die Wärmeentwickelungen untereinander, welche durch Fixierung von $C_2H_4O_2$ und $C_4H_6O_2$ an andere analoge Alkoholate wie $C_4H_5NaO_4$, $C_6H_7NaO_6$, $C_6H_7KO_6$ entstehen, so findet man 6,14, 5,04 und 3,65 für $C_2H_4O_2$ und 5,01, 4,58 und 2,69 für $C_4H_6O_2$. Für dasselbe Alkoholat ist also die Wärmeentwickelung ungefähr um 1 Cal. bei $C_4H_6O_2$ schwächer. Die Zahl +0,81 um 1 Cal. vermindert wird aber negativ. Hieraus erklärt sich, warum die Verb. $C_8H_9NaO_8.C_4H_6O_2$ nicht entstehen kann, und warum das Erythrat $C_8H_9NaO_8$ nicht unter Anwendung von Äthylalkohol als Lösungsmittel bereitet werden kann. Es geht daraus auch hervor, daſs die wirkliche Formel der Verb. II $C_4H_5NaO_2.C_8H_{10}O_8$ und nicht $C_8H_9NaO_8.C_4H_6O_2$ ist, und daſs es unmöglich ist, ihr den A. durch Einw. von Wärme zu entziehen.

Andererseits sieht man, daſs die Fixierung von $C_8H_{10}O_8$ an $C_4H_5NaO_2$ +10,8 Cal. entwickelt. Die Fixierung von $C_8H_{10}O_8$ an $C_4H_5NaO_2.2C_4H_6O_2$ entwickelt 10,17 Cal. und die Ersetzung von $C_8H_{10}O_8$ für $C_4H_6O_2$ in $C_4H_5NaO_2.3C_4H_6O_2$ giebt +10,17 − 0,58 = 9,59 Cal. Diese Resultate zeigen, daſs der Erythrit groſse Neigung hat, sich mit $C_4H_5NaO_2$ oder $C_4H_5NaO_2.2C_4H_6O_2$ zu verbinden und sich für ein Mol. $C_4H_6O_2$ in $C_4H_5NaO_2.3C_4H_6O_2$ zu substituieren, während das Erythrat $C_8H_9NaO_8$ keine Affinität für $C_4H_6O_2$ hat. (Cr. **110**. 904—7. [28/4.*].) SACHSSE.

**Léo Vignon**, *Thermische Untersuchungen von Textilfasern.* Wie für die Seide (**90**. I. 591) hat Vf. auch für die Wolle und Baumwolle einige thermische Konstanten bestimmt, d. h. er giebt an, wieviel Wärme in Berührung dieser Stoffe mit wss. Lsg. von Kali, Natron, Chlorwasserstoff- und Schwefelsäure entwickelt wird. Die Wolle war nicht gebleicht, I gesponnen, II gekämmt, die Baumwolle war ebenfalls nicht gebleicht, III gesponnen, IV gekämmt. Die Zahlen verstehen sich für den Wärmeeffekt von 100 g der Textilfasern, aufserdem giebt Vf. noch die Kalorien für das Molekül der Wolle ($C_{88}H_{142}N_{27}O_{27}S_3$ = 2111) und für das Molekül der Baumwolle ($C_6H_{10}O_5$ = 162) an. Diese Zahlen, die hier weggelassen sind, erhält man also leicht durch Multiplikation der für 100 g geltenden Zahlen mit 21,1, resp. mit 1,6.

| | I | II | III | IV |
|---|---|---|---|---|
| KOH normal (KOH = 1 l) | 1,16 | 1,37 | 0,80 | 1,40 |
| NaOH „ (NaOH = 1 l) | 1,15 | 1,10 | 0,65 | 1,35 |

| | | | I | II | III | III |
|---|---|---|---|---|---|---|
| HCl | „ | (HCl = 1 l) | 0,95 | 1,00 | 0,40 | 0,40 |
| $H_2SO_4$ | „ | ($^1/_2H_2SO_4$ = 1 l) | 0,99 | 1,05 | 0,38 | 0,36 |

(Cr. **110**. 909—10. [28/4.*].) SACHSSE.

## Anorganische Chemie.

**Richard Kissling**, *Zur Kenntnis des Natriumcarbonats.* Im Anschlusse an frühere Arbeiten über diesen Gegenstand (**89**. II. 377) bemerkt Vf. berichtigend, dafs bei völlig reinem $Na_2CO_3$ die Abgabe von $CO_2$ bei 400° wesentlich geringer, als er früher angab, ist. Vf. hat noch $2NaHCO_3$- und $2Na_2CO_3$-Proben auf ihr Verhalten in der Wärme unters. u. gefunden, dafs beim Erhitzen mit der vollen Bunsenflamme (der die Substanz enthaltende Platintiegel stand in einem Porzellantiegel) bei $NaHCO_3$-Proben ein weiterer $CO_2$-Verlust von 0,10—0,27% vom Gewicht der bei 150° erhaltenen Trockensubstanz eintrat, bei $Na_2CO_3$-Proben von 0,03—0,05%; beim Schmelzen erhöhte sich der $CO_2$-Verlust bei $NaHCO_3$-Proben auf 0,95—1,05%, bei $Na_2CO_3$-Proben auf 0,71—0,86%. Ätzalkali war mit dem DOBBIN'schen Reagens nachzuweisen. — Zur *Darst. des Dobbin'schen Reagens* verfährt Verf. wie folgt: Man mischt eine Lsg. von 5 g KJ mit einer $HgCl_2$-Lsg., bis eben ein bleibender Nd. entsteht, von welchem abfiltriert wird. Hierauf giebt man 1 g $NH_4Cl$ hinzu und vers. dann vorsichtig mit so viel einer verd. NaOH-Lsg., bis abermals ein bleibender Nd. entsteht. Die von diesem abfiltrierte Lsg. wird zum Liter verd. — Bei der geringsten Spur Ätzalkali tritt Gelbfärbung mit diesem Reagens ein.

Beim längeren Schmelzen von $Na_2CO_3$ finden eigentümliche Gewichtsschwankungen statt, welche den Eindruck erwecken, als fände ein in der Abgabe u. Aufnahme von $CO_2$ bestehendes Oscillieren um eine Gleichgewichtslage statt. Durch die folgenden Zahlen (mg, + = Zunahme; − = Abnahme seit der ersten Wägung des geschmolzenen $Na_2CO_3$) illustriert Vf. diese Schwankungen:

| Angew. a) 5,641 g | b) 6,354 g | c) 3,930 g | d) 3,001 g |
|---|---|---|---|
| +2 | −5 | +6 | +4 |
| +2,5 | +1 | −4 | −3 |
| +3,5 | +4 | +7 | +3 |
| −2 | −3 | −4 | −7 |
| −6 | ±0 | +3 | +4 |
| +4 | +3 | | −1 |
| +4 | | | +1 |
| −2 | | | |
| −4 | | | |
| +3 | | | |
| −3 | | | |

Vf. fand in Natr. carbon. sicc. pulv. puriss. (pro analysi) von E. MERCK etwas Dicarbonat (0,63% $CO_2$ zu viel). Vf. empfiehlt nochmals das Kaliumtetraoxalat an Stelle von $Na_2CO_3$ zur Urprüfung von Normallsgg. (ZAng. 1890. 262—63.) HEFELM.

**M. P. Carles**, *Über das kohlensaure Lithium.* Vf. fand in einem Präparat, das sich in Sodawasser nicht vollständig auflöste, 1,25% $Na_2CO_3$, und zwar durch Auflösen von 2 g Substanz in HCl, Abdampfen zur Trockne und Aufnahme des Rückstandes durch Ätheralkohol. Das Li-Salz löst sich auf, während NaCl in festem Zustande zurückbleibt. — 0,2—0,3 g lösten sich nur zur Hälfte in 125 g Sodawasser, weil das Präparat beim Trocknen zu stark erhitzt wird, und die Körner zu voluminös sind; das zerriebene und darauf gesiebte Präparat ist weit leichter l. Mischt man jedoch das feingepulverte Salz mit dem gleichen Gewichte $NaHCO_3$ oder, was noch

besser ist, mit dem gleichen Gewichte Zucker, so wird es augenblicklich und bleibend in der oben angeführten Menge Sodawasser gel., weshalb die Mischung mit einem dieser zwei Körper vor dem Auflösen zu empfehlen ist. (Bullet. commercial; PP. **23**. 341.) HEFELMANN.

**H. W. Bakhuis Roozeboom**, *Die Beziehungen zwischen dem wasserfreien Thoriumsulfat und seinen Hydraten und die Verzögerungserscheinungen bei der Hydratierung und Dehydratierung dieses Salzes.* Die Arbeit enthält ausführliche Mitteilungen über die Löslichkeitsverhältnisse die Hydrate von Thoriumsulfat mit 9, 8, 6, 4 u. 2 $H_2O$, sowie des wasserfreien Salzes. Die früher vom Vf. (**89**. I. 500. 664) experimentell nachgewiesenen Regelmäfsigkeiten, wonach bei der nämlichen Temperatur im allgemeinen nur ein Hydrat mit seiner gesättigten Lsg. im Gleichgewicht sich befindet (aufser wenn gleichzeitig eine gesättigte Lsg. eines Hydrates existiert, die weniger W. enthält als das Hydrat selber, welches mit ihr im Gleichgewicht ist) und mit zunehmender Temperatur das höhere Hydrat sich stets in ein niederes umwandelt, fanden sich auch an dem neuen Beobachtungsmateriale beim Thoriumsulfat wieder. Das Hydrat mit 9 $H_2O$ wandelt sich bei 43° in das mit 4 $H_2O$ um; unweit 100° geht dieses wiederum in das Hydrat mit 2 $H_2O$ über. Auffallend ist beim Thoriumsulfat nur die ungemeine Langsamkeit, mit welcher sich die Umwandlungen vollziehen, auch wenn sie durch Einbringen von Partikelchen des stabilen Hydrates eingeleitet werden, während in allen bisher beobachteten Fällen die Umwandlung auf diese Weise plötzlich, wie bei der Überschmelzung, geschah. Besonders auffällig verhält sich das wasserfreie Salz; Systeme aus wasserfreiem Thoriumsulfat und wss. Lsg. befinden sich bei 0° in einem um mindestens 100° unterkühlten Zustande. (ZP. **5**. 198—216. 3/4. [10/2.] Leiden.) NERNST.

**James Riley**, *Über Legierungen des Nickels und Eisens.* Die Legierungen sind in jedem entsprechend h. Flammenofen darstellbar, und die Schmelzungen beanspruchen 7 Stunden. Fast alles Ni geht in das Metall ein, so dafs kaum etwas mit der Schlacke verloren geht. Die Abfälle von der Metallbearbeitung lassen sich ohne Ni-Verlust wieder einschmelzen. In der Kokille ist das Metall ruhig und dünnflüssiger als gewöhnliches Flufsmetall; es erstarrt rascher und scheint durchaus homogen zu sein. Die Flossen halten eine ebenso starke Hitze aus wie Ni-freie mit gleichem C-Gehalt. Legierungen mit 4,7 und 3% Ni zeigten eine erheblich erhöhte Elastizität und Bruchbelastung; 3 Legierungen mit 2,0—4,0 und 10% Ni, 0,5% Mn und 0,9—0,85, bezw. 0,5% C waren sehr hart. Die Härte nimmt bis zu einem Ni-Gehalt von 20% zu; ein weiterer Zusatz macht das Prod. dehnbarer und weicher, wobei der Einfluſs des C neutralisiert wird. — Das Metall mit 25% Ni besitzt ausgewalzt und ungeglüht hohe Bruchfestigkeit und eine ziemlich bedeutende Elastizitätsgrenze, während das geglühte Prod. gute Belastung beibehält, aber an Elastizität bis auf $^1/_8$ der Bruchbelastung herabsinkt. Die Dehnbarkeit steigt für 203 mm Länge bis zu 40%. Die Verlängerung im ganzen Probestabe ist fast gleichförmig. Provisorische Härteverss. zeigten, daſs das Härten die Bruchbelastung, Elastizität u. Härte ganz bedeutend erhöhen. Auch bei angestellten Biegungsproben übertraf Nickeleisen das gewöhnliche Flufsmetall, da es kleinere Metallmasse zuläſst oder eine gröfsere Stärke und Dehnbarkeit aufweist. Während gewöhnliches geschmiedetes Flufseisen im Mittel eine D. von 7,84 besitzt, zeigt eine Legierung mit 25% Ni die D. 8,08, eine solche mit 10% Ni 7,866 und mit 5% Ni 7,846. Legierungen bis mit 50% Ni nehmen gute Politur mit schöner Fläche an, und die Farbe wird mit steigendem Ni-Gehalt lichter. Ni-reiche Verbb. sind praktisch unrostbar, während Ni-arme Verbb. in dieser Hinsicht anderes Flufsmetall weit übertreffen: Eisennickel mit 5% Ni verhält sich zu Flufseisen mit 0,18% C wie 10:12, zu Flufsmetall mit 0,4% C und 1,6% Cr aber wie 10:15; steigt der Ni-Gehalt auf 25%, so werden diese Ver-

hältnisse wie 10 : 870, bezw. wie 10 : 1160. — Legierungen mit bis 5% Ni lassen sich leicht abdrehen und hobeln, mehr Ni erschwert dies; Ni-ärmere Walzprodukte lassen sich geglüht und ungeglüht sehr gut lochen. Produkte mit 1% Ni schweifsen sehr gut. — Die Erfinder des Eisennickels nehmen für die Bildungsweise die Stahltheorie an, und nach ihnen soll die grofse Stärke des Fabrikates darin bestehen, dafs 1) das Ni mit Eisencarburet einen stärkeren Stahl bildet; 2) dafs der Raum zwischen den Fe-Krystallen vollständiger ausgefüllt, und die Kohäsion zwischen ihnen eine kräftigere wird, und 3), dafs die EE. des Cementes u. der Krystalle enger bei einander liegen, wodurch eine innigere Zusammenfügung der Elemente begünstigt wird. — Die grofse Festigkeit und das Nichtrosten sind die wesentlichsten Vorzüge der Eisennickellegierungen und werden denselben da Eingang in die Praxis verschaffen, wo der Materialpreis erst in zweiter Linie in Betracht kommt. (JA. 1889; BHZ. **49**. 161—62.)

HEFELMANN.

**Morell** und **Coffin**, *Ein vermeintliches Eisenoxycarbid.* Bei der Prüfung des schwarzen Rückstandes, welchen die meisten Stahlsorten bei Einw. mit verd. HCl oder $H_2SO_4$ unter Luftabschlufs zurücklassen, fanden die Vff. neben $SiO_2$ und Eisenphosphid ein Oxycarbid der bestimmten Zus. $Fe_8C_2O_2$, welches nach ihrer Ansicht im Stahl als solches vorhanden und allen im Stahl vorhandenen O — sofern C im Überschufs — und umgekehrt allen im Stahl enthaltenen C — sofern O im Überschufs — enthalten soll. Das Oxycarbid erwies sich als völlig verschieden von dem von MÜLLER und ABEL erhaltenen Carbid $Fe_3C$. Nach den Vers. der Vff. scheint in verschiedenen Stahlsorten ein Element in wechselnden Mengen aufzutreten, welches, mit O verbunden, durch seine Vereinigung mit Fe und C bei der Übergangstemperatur aus der härtenden in die nicht härtende Form die Menge des beim Auflösen des Stahls hinterbleibenden Rückstandes beschränkt. (EM. **45**. 267; Ir. **31**. 481; BHZ. **49**. 162—63.)

HEFELMANN.

**L. Amat**, *Über die Phosphite und das Pyrophosphit des Bleies.* Das *neutrale Bleiphosphit* ist hinreichend unl., um seine Bildungswärme bei der doppelten Zers. von neutralem Na-Phosphit und Bleinitrat bestimmen zu können. Vf. erhielt (alles gelöst) + 0,65 Cal. Ersetzt man bei dieser Rk. das neutrale Na-Phosphit durch das saure Phosphit, so erhält man nicht durch doppelte Zers. das saure Bleiphosphit, sondern wieder das neutrale. Die Fl. wird stark sauer, und die Fällung des Bleies ist unvollständig. Operiert man in der Kälte bei Ggw. von überschüssigem Bleinitrat, so verb. sich dieses Salz mit dem neutralen Phosphit zu einem krystallinischen Nd. von *Bleinitrophosphit*, d. h. einem der Formel $PO_3HPb + (NO_3)_2Pb$ entsprechenden Doppelsalz. Beim Erwärmen zers. sich dasselbe unter Explosion und Hinterlassung eines weifsen Rückstandes. In Berührung mit W. zers. sich das Salz in Bleinitrat, welches in Lsg. geht, und in unl. Bleiphosphit. Das Nitrophosphit entsteht auch beim Erkalten einer Lsg. von Bleiphosphit in verd. Salpetersäure oder beim Schütteln der letzteren mit festem Bleiphosphit.

Das *saure Bleiphosphit* entsteht, wenn man neutrales Phosphit in einer sehr konz. Lsg. von phosphoriger Säure in der Wärme l. Beim Erkalten scheiden sich schöne Krystalle von $P_2O_6H_4Pb$ ab, die mit W. sich wieder in neutrales Phosphit und und phosphorige Säure zers. Das saure Phosphit verliert beim Erhitzen im luftleeren Raume auf 140° ein Mol. W. und verwandelt sich in das Pyrophosphit $P_2O_5H_2Pb$. Dasselbe l. sich in Berührung mit W. nicht auf, sondern zers. sich mit demselben in phosphorige Säure u. unl. neutrales Bleiphosphit. Läfst man in der Kälte auf eine Bleinitratlsg. eine Lsg. von Na-Pyrophosphit einwirken, so scheidet sich nach und nach ein krystallinischer Nd. ab, und die Fl. wird sauer. Der erstere ist Bleinitrophosphit. Das Na-Pyrophosphit nimmt nach und nach in der Lsg. W. auf und verwandelt sich in das saure Phosphit, und dieses wirkt dann, wie oben. (Cr. **110**. 901—4. [28/4.*].)

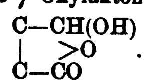
SACHSSE.

## Organische Chemie.

**Robert Otto**, *Äthoxyakrylsäure aus α-Dichlorpropionsäure.* Aus α-Dichlorpropionsäure und alkoh. KHO entsteht Äthoxyakrylsäure, über welche demnächst HOLST ausführlich berichten wird. (B. **23**. 1108—10. 12/5. [23/4.] Braunschweig. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

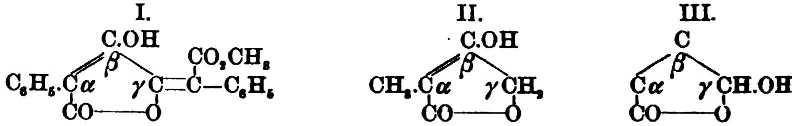
**J. Bredt**, *Über Acetyllävulinsäure und die Konstitution der γ-Ketonsäuren.* (2. Abhandlung.) Aus den früher (A. **236**. 225) vom Vf. angeführten Gründen: 1. Die Entstehung der Lävulinsäure aus α-Angelicalakton unter Aufnahme von W.; ferner aus γ-Methylglutolaktonsäure mittels konz. Schwefelsäure; 2. die Umwandlung der Säure in ein beständiges Acetylderivat mittels Essigsäureanhydrid, ist die Lävulinsäure ein γ-Oxy-γ-lakton der Formel $CH_3-C(OH).CH_2.CH_2$ (O———CO), u. nicht Acetopropionsäure, $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$. Dieselbe Sauerstoffkohlenstoffbindung findet sich in der von TOLLENS für die *Lävulose*, der Muttersubstanz der Lävulinsäure, aufgestellten Formel $CH_2(OH).CH.CH(OH).CH(OH).C(OH).CH_2(OH)$ (CH—O—C).

Nach ROSER (B. **15**. 1322) müſsten zwischen den Anhydriden zweibasischer Säuren und den Laktonen Körper einer mittleren Oxydationstufe existieren, nämlich die γ-Oxylaktone mit der Gruppe:

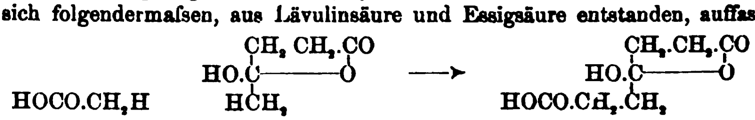


So verhält sich die Opiansäure nach LIEBERMANN u. KLEEMANN (B. **19**. 2287) u. nach BISTRZYCKI (**88**. 1353) sowohl als γ-Aldehydocarbonsäure, als auch als isomeres inneres Anhydrid; ferner schreibt RACINE (B. **19**. 779) manchen Derivaten der der Opiansäure zunächst stehenden o-Phtalaldehydsäure, $C_6H_4(COH)^1(CO_2H)^2$, die Laktonformel zu, während nach diesem Forscher die freie Säure deshalb kein Oxylakton ist, weil sie eine ausgesprochene Säure ist (Zers. kohlensaurer Salze) u. ein wohl charakterisiertes Hydrazon liefert. Nach den Unterss. des Vf.s ergiebt sich hingegen, daſs das Hydroxyl eines γ-Oxy-γ-laktons dem Carboxyl ähnliche salzbildende Eigenschaften besitzen kann, und daſs ferner die Phenylhydrazinreaktion zwischen den beiden möglichen hier in betracht kommenden Konstitutionsformeln nicht entscheidend ist. Die Vulpinsäure I (SPIEGEL. A. **219**. 1) und die Tetrinsäure II (MOSCHELES u. CORNELIUS (**88**. 1347):

I. II. III.

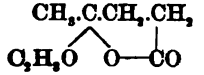


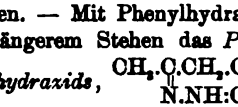
zeigen das Verhalten einer einbasischen Carbonsäure (z. B. Zers. von kohlensaurem Kali unter Salzbildung), welche beide Säuren, als β-Oxy-γ-laktone betrachtet, den Verbb. der Formel III (s. o.) sehr nahe stehen, und ist deshalb die Annahme, daſs auch γ-Oxy-γ-laktone starke Säuren sein können, nicht unbedingt von der Hand zu weisen. Die Pulvinsäure, das Verseifungsprodukt der Vulpinsäuse ist eine ausgesprochene zweibasische Säure und besitzt doch nur ein Carboxyl; auch für die Acetondiessigsäure (VOLHARD, **89**. II. 650) ist noch nicht mit Sicherheit die Anwesenheit von zwei Carboxylgruppen nachgewiesen, weshalb nach Vf. für dieselbe einstweilen der ursprüngliche Name „Hydrochelidonsäure“ vorzuziehen ist. Letztere läſst sich folgendermaſsen, aus Lävulinsäure und Essigsäure entstanden, auffassen:

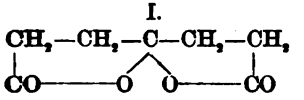


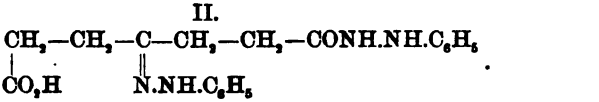
Essigsäure — Lävulinsäure — Hydrochelidonsäure

weshalb Vf. dieselbe als „Lävulinessigsäure“ bezeichnet, und so deren analoge Konstitution mit der Acetyllävulinsäure und dem Lävulinessigsäureanhydrid andeutet. Die Acetyllävulinsäure, erhalten bei gewöhnlicher Temperatur aus Lävulinsäure und Essigsäureanhydrid, verhält sich nicht wie ein Säureanhydrid, (ist sehr beständig gegen W. und läfst sich aus h. A. umkrystallisieren), spaltet sich bei über 160° in Essigsäure und $\alpha$-Angelicalakton, welch letzteres unter Aufnahme von Essigsäure wieder die ursprüngliche Acetyllävulinsäure liefert. — Rkk., welche für die Laktonformel der letzteren:

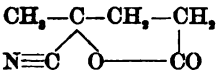


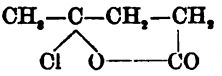
sprechen. — Mit Phenylhydrazin liefert die Acetyllävulinsäure nach längerem Stehen das *Phenylhydrazon des Lävulinsäurephenylhydrazids*,  (F. 178°, weifse Prismen aus A.), was keineswegs gegen die Laktonformel beweiskräftig ist, da u. a. auch das *Benzaldehyddiacetat* in analoger Weise mit Phenylhydrazin neben Acetylphenylhydrazin (F. 128,5°) das Phenylhydrazon, $C_6H_5.CH{=}N.NH.C_6H_5$ (F. 154°) bildet; aufserdem giebt auch das in ähnlicher Beziehung zur Acetyllävulinsäure stehende Dilakton der Lävulinessigsäure (I) mit Phenylhydrazin das *Hydrazon* (II) (weifse Nadeln aus A.).

I. 

II. 

Dasselbe Hydrazon (F. 178°) entsteht unter Blausäureabspaltung aus dem Lävulinsäurecyanid (I) und Lävulinsäurechlorid (II):

I. 

II. 

welche beide Verbb. $\gamma$-substituierte $\gamma$-Laktone sind, so dafs auch dasselbe für die Acetyllävulinsäure gelten mufs. Das Lävulinsäurechlorid entsteht aufser aus $\alpha$-Angelicalakton und Salzsäure auch durch Einw. von Acetylchlorid (2 Mol.) auf Lävulinsäure, wobei entgegen MICHAEL keine Acetyllävulinsäure gebildet wird; letztere resultiert dagegen bei der Einw. von lävulinsaurem Silber auf Acetylchlorid und von essigsaurem Silber auf Lävulinsäurechlorid. Zu bemerken ist noch, dafs alle $\gamma$-Keton- und $\gamma$-Aldehydsäuren ($\gamma$-Oxy-$\gamma$-laktone) gut krystallisierte und verhältnismäfsig beständige Acetate bilden. (A. **256**. 314—340. 26/3. Bonn. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

**A. Goldenring**, *Über einige Derivate des Trimethylendiamins*. In gleicher Weise wie durch GABRIEL u. LAUER (**90**. I. 389 u. 899) aus Bromäthylphtalimid Äthylenbasen dargestellt wurden, hat Vf. aus $\gamma$-Brompropylphtalimid und Anilin Abkömmlinge des Trimethylendiamins erzeugt.

*$\gamma$-Anilidopropylphtalimid*, $C_{17}H_{16}N_2O_2$, gelbe Krystalle aus sd. Lg., F. 87—89°; *Trimethylenphenyldiamin*, $NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.NH.C_6H_5$, Öl, K. 277°, starke Base, $C_9H_{14}N_2$; Pikrat, $C_{21}H_{20}N_8O_{14}$, grünliche Krystalle aus verd. A. (vgl. übrigens H. III. 1019 u. **89**. I. 193). Als Nebenprodukt entsteht die Diphtalylverbindung des Ditrimethylenphenyltriamins, $C_{28}H_{25}N_3O_4$, gelbe Nadeln aus A., F. 144—145°, aus welchem *Ditrimethylenphenyltriaminchlorhydrat*, $C_{12}H_{21}N_3(ClH)_2$, erhalte wurden. $CS_2$ wirkt auf das Diamin, wie BALBIANO (Gz. **19**. 688) beschreibt, *Trimethylenphenylsulfoharnstoff*, $C_{10}H_{12}N_2S$, Prismen aus W., F. 215°; Phenylsenföl bildet *Trimethylenphenyldisulfoharnstoff*, $C_{28}H_{24}N_4S_2$, Nadeln aus sd. A., F. 144—145°; Kaliumcyanat den *Anilidopropylharnstoff*, $C_{10}H_{12}N_2O$, Nadeln aus h. W., F. 96—98°, sll. in A. u.

Bzl., wl. in Lg., welcher beim Erhitzen in *Trimethylenphenylharnstoff*, $C_{10}H_{12}N_2O$, übergeht, Blättchen aus wenig h. A., F. 213—215°, wl. in h. W. (B. **23**. 1168—74. 12/2. [28/4.] Berlin. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

**L. Gattermann** und **A. Rossolymo**, *Eine Modifikation der Harnstoffchloridsynthese.* Harnstoffchlorid, $CO<^{Cl}_{NH_2}$, welches aus Salmiak u. Phosgen bei höherer Temperatur entsteht, erzeugt bei Ggw. von $AlCl_3$ aus aromatischen KW-stoffen. und Phenoläthern die Amide von Carbonsäuren (**88**. 542—44). Unter Umgehung des Phosgens läfst sich die Synthese mit Salzsäure u. Cyansäure, worin das Harnstoffchlorid beim Erhitzen sich dissociiert, erreichen.

*Cyansäure* wird durch Erhitzen von Cyanursäure, welche in einem Reagensglas über der leuchtenden Flamme entwässert ist, gewonnen, diese Säure aber durch Erhitzen von Cyanurbromid mit W. (vgl. H. I. 1003).

Zur Ausführung einer Synthese versetzt man in weithalsigem, dreifach tubuliertem Kolben den KW-stoff. etc. entweder für sich, wenn man davon einen Überschufs verwenden kann, oder mit 5 Tln. $CS_2$ verd., mit gut gepulvertem $AlCl_3$ und erwärmt schwach, während man durch zwei der Öffnungen Cyansäure, bez. HCl einleitet, durch die dritte Öffnung geht ein Steigrohr. HCl wird in einem Kipp aus geschmolzenem Salmiak u. konz. $H_2SO_4$ dargestellt, die Cyansäure in einem Verbrennungsrohr, während ein $CO_2$-Strom durchgeleitet wird. $AlCl_3$ u. Cyanursäure werden in etwa gleicher Menge verwendet. Die Rk. wurde geprüft bei Bzl., Toluol, Äthylbenzol, m-Xylol, Anisol, Phenetol, Naphtalin, Acenaphten und $\alpha$-Naphtyläthyläther. (B. **23**. 1190—99. 12/5. [26/4.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

**P. Schützenberger**, *Kondensation von Benzol und Acetylen durch elektrische Effluvien.* Durch nachfolgende Verss. sucht Vf. seine früher (**90**. I. 791. 851) erhaltenen Resultate über die Durchlässigkeit des Glases für W. unter dem Einflusse der elektrischen Effluvien zu unterstützen. Es wurden dabei zugeschmolzene Glasröhren angewandt, in welchen sich etwas reines und trockenes Benzol befand, und welche luftleer gemacht waren. Man läfst das Effluvium einer starken Bolle hindurchgehen, indem man angesäuertes W. als Armatur anwendet. Der Benzoldampf im Innern der Röhre kondensiert sich auf den beiden aktiven Wandungen in Form einer hellgelben durchscheinenden Schicht, deren anderweite chemische und physikalische Eigenschaften der Vf. später besprechen wird. Bei dem Vers. zerbrechen leider die Röhren sehr leicht, weil das Glas durch den längeren Durchgang des elektrischen Stromes sehr brüchig wird. Die Elementaranalysen des Prod. ergaben immer Sauerstoff in geringeren oder gröfseren Mengen (1—5%), ohne dafs die Möglichkeit vorhanden gewesen wäre, diesen Sauerstoff etwa in der kurzen Zeit der Vorbereitung der Analyse aufzunehmen. Ein zweiter ähnlicher Vers. wurde mit Acetylen angestellt. Nach dem Resultate der Analysen mufsten 2 cg W. aufgenommen worden sein, was mit den früheren mit Kohlenoxyd erhaltenen Resultaten übereinstimmt. (Cr. **110**. 889—92. [28/4.*].) SACHSSE.

**C. Vincent**, *Einwirkung von Bleioxyd auf Toluol.* Nach BEHR, VAN DORP u. LORENZ (B. **7**. 1096) entsteht bei der Einw. von Toluol auf glühendes Bleioxyd Stilben. Vf. hat diesen Versuch unter ganz bestimmten Verhältnissen wiederholt. Läfst man auf Bleioxyd, welches etwa auf 335° erhitzt ist, tropfenweise Toluol fallen, so entwickelt sich $CO_2$, es entsteht W. und gleichzeitig eine ölige Fl. Letztere besteht aus nicht angegriffenem Toluol u. aus ziemlich viel Benzol (etwa 10%), während man nur wenig Stilben mit höheren Prodd. erhält. Die Hauptreaktion verläuft also nach der Gleichung: $C_6H_5.CH_3 + 3PbO = 3Pb + C_6H_6 + CO_2 + H_2O$. Stellt man den Vers. bei höherer Temperatur an, bei welcher das PbO anfängt, zu schmelzen, so bildet sich weniger Benzol, und Stilben, mit öligen Verbb. vermischt, bildet das

Hauptprod. Bei beginnender Rotglut erhält man, mit den vorigen Prodd. vermischt, pyrogene Prodd. des Benzols und Toluols: Diphenyl, Phenanthren, Anthracen etc., welche bereits LORENZ angeführt hat. (Cr. **110**. 907—8. [28/4*.].) SACHSSE.

**F. Kehrmann**, *Zur Richtigstellung*. Vf. hat **90**. I. 901 übersehen, daſs bereits ZINCKE aus Anilidooxychinon, MYLIUS aus Tetramethyldiamidochinon Substanzen isoliert hatten, welche sie als Dioxychinon ansprechen zu dürfen glaubten. (B. **23**. 1264. 12/5. [28/4.] Aachen. Anorg. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

**L. Gattermann, R. Ehrhardt** und **H. Maisch**, *Die Friedel-Crafts'sche Ketonsynthese bei Phenoläthern* (vgl. **89**. II. 72). In normaler Weise reagieren Säurechloride mit Phenoläthern bei Ggw. von $AlCl_3$, wenn man in das im 2—3fachen Volum $CS_2$ gelöste Gemisch von Phenoläther u. Chlorid $1^1/_2$—2 Tle. vom Äther an fein gepulvertem $AlCl_3$ einträgt. Wenn nötig, erwärmt man zur Einleitung der Rk. auf dem Wasserbade, ferner noch einige Minuten, nachdem die Rk. seit einer Stunde beendet ist. Nach dem Abgieſsen mit $CS_2$ zersetzt man mit W. und filtriert, bez. schüttelt mit Ä. aus, je nachdem das Keton fest oder flüssig ist. Die meisten nachstehend beschriebenen Ketone geben mit konz. Mineralsäuren charakteristische Farbreaktionen. Der Eintritt der Ketongruppe scheint durchweg in p-Stellung zu erfolgen, abgesehen natürlich von den $\beta$-Naphtylverbindungen.

*Acetylanisol*, $CH_3O.C_6H_4.COCH_3$, Tafeln aus Ä., F. 38—39°, K. 258°, sll., mit konz. $HNO_3$ fuchsinrote Lsg.; *p-Propionylanisol*, $CH_3O.C_6H_4.CO.C_2H_5$, Tafeln aus Ä., F. 27°, K. 273—275°, Oxim, $C_{10}H_{13}NO_2$, Nadeln aus A., F. 67°, giebt bei Oxydation Anissäure; *p-Acetylphenetol*, $C_2H_5.O.C_6H_4.CO.CH_3$, Tafeln aus Ä., F. 60—61°; *p-Propionylphenetol*, $C_2H_5O.C_6H_4.CO.C_2H_5$, Prismen aus Ä., F. 30°, Oxim, $C_{11}H_{15}NO_2$, Nadeln aus verd. A., F. 97°; *Isobutyrylphenetol*, $C_6H_4(OC_2H_5).CO.CH(CH_3)_2$, Tafeln aus Ä., F. 41°, Oxim, $C_{12}H_{17}NO_2$, Nadeln aus verd. A., F. 110—111°; *Benzoylphenetol*, $C_6H_4(OC_2H_5).CO.C_6H_5$, Blättchen aus Eg., F. 38—39°, K. oberhalb 300°; *Acetylresorcindiäthyläther*, $C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5)_2$, Nadeln aus verd. A., F. 67—68°, mit konz. $HNO_3$ grüne Färbung; *Propionylresorcindiäthyläther*, $C_6H_3(OC_2H_5)_2.CO.C_2H_5$, F. 76°, Oxim, $C_{13}H_{19}O_3N$, Nadeln aus A., F. 133°; *Acetyl-α-naphtylmethyläther*, $C_{10}H_6(OCH_3).CO.CH_3$, sechsseitige Tafeln aus Ä., F. 71—72°, K. oberhalb 350°; *Propionyl-α-naphtylmethyläther*, $C_{10}H_6(OCH_3).CO.C_2H_5$, Prismen aus Ä., F. 58°, Oxim, $C_{14}H_{15}NO_2$, Nadeln aus verd. Alkohol, F. 172°; *Acetyl-α-naphtyläthyläther*, $C_{10}H_6(OC_2H_5).CO.CH_3$, Säulen aus Ä., F. 78—79°; *Benzoyl-α-naphtyläthyläther*, $C_{10}H_6(OC_2H_5).CO.C_6H_5$, Nadeln, F. 74—75°; *Acetyl-β-naphtylmethyläther*, $C_{10}H_6(OCH_3).CO.CH_3$, Nadeln aus verd. A., F. 57—58°; *Acetyl-β-naphtyläthyläther*, $C_{10}H_6(OC_2H_5).CO.CH_3$. (B. **23**. 1199—1210. 12/5. [26/4.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

**Attilio Purgotti**, *Über einige organische Schwefelverbindungen und ihre Konstitution*. Es ist die Einw. von $Na_2S_2O_3$ auf Benzylchlorid, Chloranil, Diazobenzolchlorid, sowie die Einw. von Schwefelnatrium auf p- und o-Diazotoluol studiert worden. Aus letzteren Verss. ergiebt sich die Konstitution des von MERZ und WEITH dargestellten Thio-p-toluidins.

$Na_2S_2O_3$ wirkt auf Benzylchlorid ein unter Bild. von *Natriumbenzylhyposulfit*, $Na_2S_2O_3 + C_6H_5.CH_2Cl = C_6H_5—CH_2S_2O_3Na + NaCl$. Kleine, weiſse, tafelförmige Krystalle mit Perlmutterglanz, sll. in W., zers. sich allmählich in sd. W., in der Fl. ist $H_2SO_4$ nachweisbar. Erhitzt man die wss. Lsg. einige Zeit mit HCl, so entsteht Benzylsulfhydrat. Hieraus geht hervor, daſs das Radikal $C_7H_7$ an S gebunden ist, und das Natriumsalz folgende Konstitution hat: $SO_2<\begin{matrix}S—CH_2—C_6H_5\\ONa\end{matrix}$.

Die Bild. des Benzylsulfhydrates geschieht auf diese Weise: $SO_2<\begin{matrix}S—CH_2—C_6H_5\\ONa\end{matrix} + H_2O = HS—CH_2—C_6H_5 + H_2SO_4$. — Bei der Destillation destilliert das bei 65° schm. Benzyldisulfid, $(C_7H_7)_2S_2$, über:

$$SO_2\begin{cases}ONa\\S-CH_2-C_6H_5\end{cases} \quad SO_2\begin{cases}S-CH_2-C_6H_5\\ONa\end{cases} = Na_2S_2O_6 + S_2(C_7H_7)_2.$$

Die wasr. Lsg. von Natriumbenzylhyposulfit giebt mit Ag- und Hg-Salzen weiße, amorphe Pulver, mit Ba- und $NH_4$-Salzen Krystalle, die denen des Na-Salzes ähnlich sind. Mit $HgCl_2$ erhält man unter besonderen Umständen folgende Umsetzung:

$$SO_2<\begin{matrix}S-CH_2-C_6H_5\\ONa\end{matrix} + HgCl_2 + H_2O = NaHSO_4 + C_6H_5CH_2-SHgCl + HCl.$$

Die *benzylhyposchweflige Säure*, $C_6H_5-CH_2-S-SO_2-OH$, aus Ba-Benzylhyposulfit mit $H_2SO_4$, krystallisiert in kleinen, glänzenden, farblosen Nadeln, die rhombische Prismen bilden. F. 74—75°. Stark saure Rk. Zers. sich in sd. W. Im übrigen ist ihr Verhalten denen des Na-Salzes ähnlich.

Mit Chloranil giebt $Na_2S_2O_3$ $C_6Cl_4(O)_2$, wahrscheinlich den Körper $C_6(OH)_2Cl(SH)_2$, ll. in Aceton, woraus er sich als gelblich-grüne Kruste abscheidet, unl. in anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Diazobenzolchlorid und $Na_2S_2O_3$ bilden außer der schon von Fischer und von Römer beschriebenen Hydrazinbenzolsulfonsäure noch Phenylsulfid u. Phenyldisulfid; erstere entsteht nach:

$$C_6H_5N{=}NCl + SO_2<\begin{matrix}SNa\\ONa\end{matrix} = SO_2<\begin{matrix}S-N{=}NC_6H_5\\ONa\end{matrix} + NaCl,$$

und zerfällt zum Teil in:

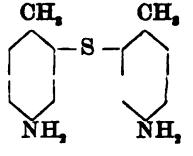
$$SO_2\begin{cases}ONa\\S-N{=}NC_6H_5\end{cases} \quad SO_2\begin{cases}S-N{=}NC_6H_5\\ONa\end{cases} = S_2(C_6H_5)_2 + Na_2S_2O_6 + 4N.$$

Genau ist der Verlauf der hierbei stattfindenden Rkk. nicht bekannt.

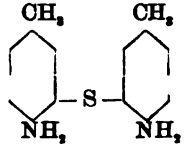
Verwandelt man das p-Toluidin mittels $NaNO_2$ in die *Diazoverb.* und setzt eine Lsg. von Schwefelnatrium hinzu, so entsteht p-Kresylsulfhydrat und p-Kresylsulfid. Die analogen Verbb. bilden sich beim o-Toluidin. Das *o-Kresylsulfid*, $(CH_3C_6H_4)_2S$, ist eine bei 285° sd. Fl., all. in Chlf., Ä., $CS_2$, wl. in A. u. Essigsäure. o-Kresylsulfhydrat selbst ist bekannt. — $\begin{matrix}CH_3C_6H_4S\\CH_3C_6H_4S\end{matrix}>Hg$. —

Der *Äthyläther*, $CH_3C_6H_4S-C_2H_5$, K. 120°. Viel schwerer als W. Unangenehmer, zwiebelartiger Geruch. — *o-Dikresyläthylsulfinjodid*, $\begin{matrix}CH_3C_6H_4\\CH_3C_6H_4\end{matrix}>S<\begin{matrix}J\\C_2H_5\end{matrix}$. Dünne, unbeständige Nädelchen, l. in Bzn. — *o-Kresylsulfon*, $\begin{matrix}CH_3C_6H_4\\CH_3C_6H_4\end{matrix}>SO_2$. Ölige Substanz, die nach einigen Tagen zu nadelförmigen Krystallen erstarrte. F. 134—135°. Das von Merz und Weith dargestellte Thio-p-toluidin (B. 4. 393) kann entweder die Konstitution I oder II haben:

I



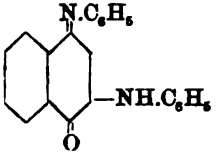
II



Als die Amidogruppe durch H ersetzt wurde, resultierte das o-Kresylsulfid. Formel I ist also die richtige. (Gz. 1. 24—32. Jan.) Le Blanc.

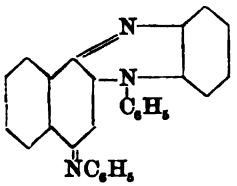
**Otto Fischer** und **Eduard Hepp**, *Studien in der Indulingruppe.* Durch die Erkennung des Azophenins, $C_{30}H_{24}N_4$, dieser für den Indulinprozeß wichtigen Sub-

stanz, als ein Chinonanilidderivat gelangten Vff., indem sie andere einfachere Chinonanilide auf ihre Fähigkeit der Indulinbildung prüften, zu einer neuen Klasse von roten, schön krystallisierenden Indulinen, welche sich von dem Anilidonaphtochinonanil:

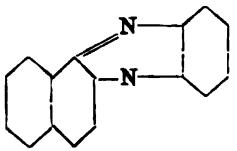


(**88**. 468) ableiten. Aus letzterem entsteht das *Rosindulin* (I), welches sich von dem *Naphtophenaxin* (II) ableitet und jetzt von den Vff. *Phenylrosindulin* genannt wird, da inzwischen eine ganze Reihe von Rosindulinen gefunden wurden. Mit dem Namen *Rosindulin* wird nun der Körper (III) bezeichnet, von dem das frühere Rosindulin das Phenylderivat ist.

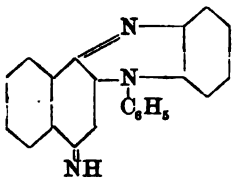
I.



II.

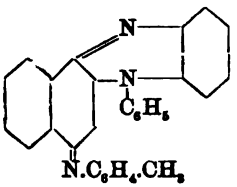


III.

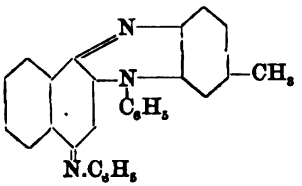


Das *Rosindulin*, $C_{22}H_{15}N_3$ (F. 198—199°, rotbraune, bronzeglänzende Blättchen aus Ä), bildet sich beim Erhitzen (6—8 Stunden) von salzsaurem Benzolazo-$\alpha$-naphtylamin (1 Tl.), mit Anilin (2 Tle.) u. A. (4 Tle.) unter Druck auf 160—170° nach der Gleichung: $C_6H_5{-}N{=}N{-}C_{10}H_6.NH_2 + C_6H_5.NH_2.HCl = C_{22}H_{15}N_3.HCl + NH_3 + 2H$; der Wasserstoff verwandelt ein anderes Mol. des angewandten Azokörpers in die Hydrazoverbindung, resp. in p-Naphtylendiamin und Anilin. Durch Erhitzen (160—180°) mit konzentrierter Salzsäure spaltet sich Rosindulin nach der Gleichung: $C_{22}H_{15}N_3 + H_2O = C_{22}H_{14}N_2O + NH_3$, in Ammoniak und *Rosindon*, $C_{22}H_{14}N_2O$ (F. 259°, rote sechseckige Tafeln aus einem Gemenge von A. und Toluol), welch letzteres identisch mit einem Nebenprodukt bei der Rosindulindarstellung ist, zum Rosindulin in derselben Beziehung steht wie Chinon zu Chinonimid und bei der Destillation im Wasserstoffstrome über glühenden Zinkstaub in *$\alpha$-Naphtophenaxin*, $C_{16}H_{10}N_2$ (F. 142°, gelblichweiße Nadeln aus absolutem A.) umgewandelt wird. Durch diesen Abbau ist die Konstitution des Rosindulins entschieden. Vff. stellten folgende Rosinduline dar: 1. *Äthylrosindulin*, $C_{24}H_{19}N_3$ (F. 184°, kantharidenglänzende Säulen, die grüne Lsg. in konz. Schwefelsäure färbt sich wie bei Rosindulin beim Verdünnen mit W. rot), erhalten wie Rosindulin mittels Benzolazo-$\alpha$-äthylnaphtylamin (F. 76°, rote Tafeln oder Säulen). 2. *Phenylrosindulin* früher *Rosindulin* genannt (**88**. 1505); dieser Körper entsteht außer auf die früher mitgeteilte Weise aus Nitrosodimethyl-$\alpha$-naphtylamin und aus Benzolazo-$\alpha$-naphtylaminchlorhydrat, wenn man letzteres (1 Tl.) mit Anilin (2 Tle.) heiß gemischt sofort 4—5 Stunden auf 140—150° erhitzt. Das Phenylrosindulin färbt etwas bläulicher als Rosindulin, und sind die Salze der Phenylrosindulinsulfosäure (Azokarmin) schon Handelsprodukte. 3. *p-Tolylrosindulin* (I)

I.

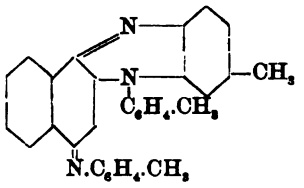


II.



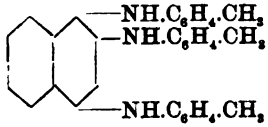
(F. 212—213°, bronzeglänzende Nadeln aus einem Gemenge von Chlf. und A.), erhalten aus Rosindon und p-Toluidin, Eigenschaften und Farbentöne wie bei Phenyl-

rosindulin. 4. *Iso-p-tolylrosindulin* (II) (F. 231—232°, rotbraune, bronzeglänzende Blättchen), erhalten durch mehrstündiges Erhitzen (160—170°) von Benzolazo-p-tolyl-α-naphtylamin (F. 144°, rote, bläulich schimmernde Blättchen aus A.), bezw. dessen Chlorhydrat (1 Tl.) mit Anilin (2 Tle.) und A. (4 Tle.); liefert beim Erhitzen (200°) mit Salzsäure *Methylrosindon*, $C_{22}H_{16}N_2O$ (F. 255°, rotbraune, metallglänzende Blättchen) und Anilin, während das isomere Tolylrosindulin durch Salzsäure in Rosindon und p-Toluidin gespalten wird. 5. *Trimethylphenylrosindulin:*

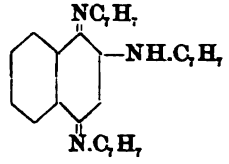


(bronzeglänzende, schwarzrote Blättchen aus Toluol), erhalten aus Nitrosoäthyl-α-naphtylamin, p-Toluidin und p-Toluidinchlorhydrat; die Lagg. der Salze sind etwas blaustichiger als die des Phenylrosindulins. Als Nebenprod. entsteht das *Tritoluidonaphtalin* (I) (F. 159—160°, weiße, an der Luft sich rötende Nadeln), so daß sich offenbar zunächst *p-Toluidonaphtochinon-ditoluid* (II) bildet, das als kräftiges Oxydationsmittel entsprechend der Entstehung von Anilidochinon und Hydrochinon aus Chinon und Anilin Trimethylphenylrosindulin und Tritoluidonaphtalin liefert:

I.

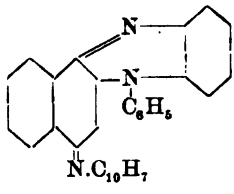


II.

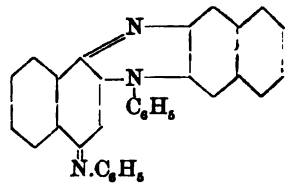


6. *Naphtylrosindulin* (I) (F. 247°, metallglänzende, fast schwarze Nadeln aus Toluol, l. sich in konz. Schwefelsäure blau), und *Isonaphtylrosindulin* (II) (F. 256°, bronzeglänzende, tiefrote Blättchen aus Toluol, l. sich in konz. Schwefelsäure grün).

I.

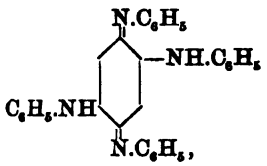


II.



Beide Substanzen entstehen aus Benzolazo-α-dinaphtylamin (F. 128°, orangerote Säulen), ferner aus Nitroso-α-dinaphtylamin und werden durch Alkohol getrennt, in welchem die Isoverbindung l. ist. Letztere entsteht allein beim Erhitzen (150°) von Benzolazo-α-dinaphtylaminchlorhydrat (1 Tl.) mit Anilin (2 Tle.). — Als Nebenprodukte bilden sich bei der Rosindulinschmelze je nach den Mengenverhältnissen und dem Erhitzen: 1. *Trianilidonaphtalin*, $C_{28}H_{23}N_3$ (F. 148°, Nadeln aus A.), wird leicht zu Phenylrosindulin oxydiert, entsteht wahrscheinlich aus vorübergehend gebildetem Anilidonaphtochinondianil durch Zerfall dieses in Phenylrosindulin und Trianilidonaphtalin; 2. *Tetranilidonaphtalin*, entsteht bei niedrig gehaltener Schmelztemperatur und tritt fast nicht auf, wenn rasch auf 150° erhitzt wird. Durch Oxydation liefert diese Verb.: a. einen orangegelben Körper (F. 169°), b. *Anilidophenylrosindulin*, $C_{34}H_{24}N_4$ (F. 192°, fast schwarze, schwach bronzeglänzende Blättchen aus Bzl. und A., färbt blaustichiger wie Rosindulin); 3. *α-Naphtochinondianil*, $C_{22}H_{16}N_2$ (F. 187°, goldglänzende, gelbe Blättchen, wl. in A., l. in Bzl.), wird zu Diphenyl-P-naphtylendiamin (1,4-Dianilidonaphtalin), $C_{22}H_{18}N_2$ (F. 144°, farblose Prismen aus

A.) reduziert; 4. ein brauner Körper (F. 171°, Blättchen), wahrscheinlich eine molekulare Verb. des gelben Körpers mit Phenylrosindulin. — Das Azophenin, welches für die Bildung der blauen Benzolrosinduline von hervorragender Bedeutung ist, und als Chinonanilid erkannt wurde, besitzt infolge der Arbeiten von NIETZKI u. SCHMIDT die Konstitution:



was sich auch aus der Umwandlung des Diamidochinondiimids (symm. Struktur) mit salzsaurem Anilin u. Anilin in Azophenin ergiebt. Bei der Einw. von Chinonen auf Anilinbasen scheinen die Anilido- oder Toluidogruppen in die p-Stellung zu treten, falls diese unbesetzt ist, und durfte man erwarten, von solchen Chinonaniliden, bei welchen zwei benachbarte Anilidogruppen vorhanden sind, zu den einfachen Indulinen der Benzolreihe zu gelangen. Glatte Resultate wurden hierbei noch nicht erhalten, und wiederstehen auch das Ditoluidotoluchinon (F. 241°, messingfarbige Nadeln) der Oxydation. Dasselbe gilt u. a. für Azophenin, das durch Red. mit Zinn und Salzsäure in Diphenyldiamidophenolchlorhydrat, $C_{18}H_{17}N_2OCl$ (F. 192°, gelbe Blättchen), übergeht und durch Salzsäure bei 180—200° u. a. in Fluorindin, u. bei nicht über 160° u. a. in *Monanilidochinondianil*, $C_{24}N_{19}N_3$ (F. 229—230°, rotbraune Nadeln aus Holzgeist) gespalten wird. Letzteres löst sich in konz. Schwefelsäure blau (beim Verdünnen rotviolett) u. wird Wolle durch die alkoh. Lsg. rotviolett gefärbt. Kaliumdichromat oxydiert dasselbe zu blauviolettem Indulin. — Eine weitere Abhandlung wird die Benzolinduline behandeln. (A. **256**. 233—63. 26/3. [5/12. 89.].) WACHTER.

**Ludwig Gattermann**, *Untersuchungen über Diazoverbindungen.* Vf. hat das SANDMEYER'sche Verfahren dahin modifiziert, daſs er statt Kupferoxydulsalze die freien Säuren und Kupferpulver verwendet, die Rk. verläuft in der Kälte u. gewährt meist bessere Ausbeute. Ferner gelang es Vf., die Amidoverbb. in Isocyanate zu verwandeln (**90**. I. 762) und schlieſslich das Diazobenzolsulfat in Diphenyl umzuwandeln.

*Über den Ersatz der Amidogruppe durch* Cl, Br, J, CNS und CN (mit W. HAUSKNECHT bearbeitet). In kaltges. $CuSO_4$-Lsg. wird unter Umrühren Zn-Staub durch ein Sieb eingetragen, bis die Fl. nahezu entfärbt ist, das Cu-Pulver durch Dekantieren gewaschen u. mit sehr verd. HCl völlig gereinigt und völlig ausgewaschen. Der leichten Oxydierbarkeit halber wird es als feuchte Paste aufgehoben.

Nach dem Diazotieren setzt man eventuell KBr, KJ oder KCN etc. zu, dann das Kupferpulver, letzteres so lange, bis dasselbe zu Boden sinkt. Man diazotiert in schwefelsaurer Lsg., zur Darst. von Chlorverbb. in salzsaurer. Verf. empfiehlt, in dickwandigen Filtrierstutzen zu operieren, mit Hilfe einer RABE'schen Turbine zu rühren und die Fl. durch eingeworfene Eisstücke zu kühlen. Rhodanverbb. stellt man übrigens besser so dar, wie **90**. I. 762 beschrieben ist.

*Über den Ersatz der Amidogruppe* durch den Cyansäurerest (mit A. CANTZLER bearbeitet). Man verfährt wie bei der Darst. von Brom-, Jod- etc. Verbb., schöpft aber das gebildete Cyanat von der Fl. jeweilig ab, extrahiert mit Ä. und trocknet mit $K_2CO_3$. Ein Nebenprod., wahrscheinlich Phenylcarbaminsäurephenyläther, wird noch untersucht.

Das nötige Kaliumcyanat stellen Vff. aus 100 g $K_4FeCy_6$ u. 75 g $K_2Cr_2O_7$ dar, welche für sich fein gesiebt und getrocknet, dann innig gemischt in eine stark, aber nicht zum Glühen erhitzte eiserne Schale eingetragen werden, und zwar in Portionen von 3—5 g. Die M. darf nicht schmelzen, sie wird schlieſslich mit 5 Vol. 80%igem A. ausgekocht, dieser dekantiert und nach erfolgter, durch Reiben mit einem Glasstab einzuleitender Krystallisation mit der Mutterlauge so oft ausgekocht, als aus ihr

noch freiwillig etwas krystallisiert. So werden 45% KCNO gewonnen, durch Verdampfen der Mutterlauge noch 15%.

*Über die Umwandlung von Anilin in Diphenyl* (mit R. EHRHARDT bearbeitet). 31 g Anilin werden mit 40 g $H_2SO_4$, 150 g W., 23 g $NaNO_2$ diazotiert, mit 100 g 90%igem A. u. allmählich mit 50 g Cu-Pulver versetzt. Nach beendeter Rk. wird mit Wasserdampf destilliert und die Vorlage zur Auffangung des Diphenyls gewechselt, sobald das Destillat mit W. einen festen Körper abscheidet. Statt Cu kann auch Zinkstaub oder Eisenpulver verwendet werden. Ausbeute bis 22%. (B. **23**. 1218—28. 12/5. [1/5.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

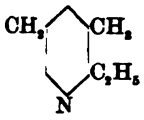
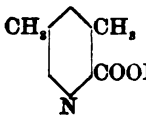
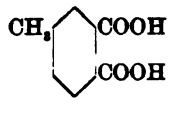
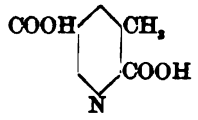
**Alfred Ekbom**, *Über die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf 1-5-Nitronaphtalinsulfonsäureamid.* Je nach Umständen entsteht Amidonaphtalinsulfamid mit wenig Diamidodinaphtyldisulfid oder letzteres allein, während aus den isomeren Amiden 1-3 (**89**. I. 19), 1-7 (**89**. I. 103) und 1-4 (**90**. I. 863) nur Amidonaphtalinsulfamide gebildet werden. Das 1-5-Amidonaphtalinsulfamid entsteht bei 6stündigem Kochen von Nitronaphtalinsulfamid mit überschüssiger HJ (D. 1,5) und rotem P, beim Abkühlen scheidet es sich als Jodhydrat ab, im Filtrat bleibt 1-5-Diamidodinaphtyldisulfid. Diese Verb. entsteht nach bereits 3stündigem Erhitzen ausschliefslich, wenn die D. der HJ 1,96 ist.

*1-5-Amidonaphtalinsulfamid*, $C_{10}H_6(NH_2)SO_2NH_2$, Täfelchen, aus h. A., F. 259 bis 260°, kl. in k. A.; $C_{10}H_6(NH_2.HCl)SO_2.NH_2$, Nadeln, Jodhydrat, gelbe Nadeln, l. in A.; $C_{10}H_6[NH_2]SO_2NH_2.H_2SO_4$, Nadeln, l. in W.; Monacetylverb., $C_{12}H_{12}O_3SN_2$, F. 231—232°, swl. in A. u. W.; Diacetylverb., $C_{14}H_{14}O_4SN_2$, Schuppen aus A., F. 200°, wl. in A.; *1-5-Diamidodinaphtyldisulfid*, $(NH_2.C_{10}H_6)_2S_2$, Schuppen aus A., F. 193°, wl. in k. A., zll. in h. A., sll. in Eg., nl. in W., entsteht auch durch Reduktion von Dinitrodinaphtyldisulfid, $C_{20}H_{16}N_2S_2.2HCl$, mkr. Nadeln, wird durch W. oder A. zers.; Diacetat, $C_{24}H_{20}N_2S_2$, Schuppen aus Eg., F. 274° u. Zers., swl. in A. u. W., Dipropionat, $C_{26}H_{24}N_2S_2$, Schuppen aus Eg., F. 242°, nl. in W.

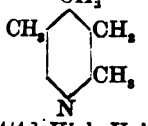
Durch konz. HJ u. roten P im Rohr scheint aus beiden Verbb. Amidothionaphtol zu entstehen. (B. **23**. 1118—24. 12/5. [24/4.] Upsala. Univ.-Lab.) WAGNER.

**Yvon**, *Unterscheidungsreaktionen des α- und β-Naphtols.* Hierzu benutzt Vf. zwei Lsgg.: 2 ccm 90° A., 10 Tropfen Quecksilbernitrat und 2 ccm Salpetersäure, ferner: 3 Tropfen gesättigte $KNO_2$-Lsg., 2 ccm A. u. 10 Tropfen reine $H_2SO_4$. Beide Lösungen werden mit je 10 ccm des mit dem Naphtol geschüttelten W. versetzt. α-Naphtol giebt mit der Quecksilbernitratlsg. eine orangebraune Färbung, welche beim Kochen sich nicht ändert, in Chlf. sich gelborange und in Ä. gelb (ein wenig grünlich) l., ein Wollfaden färbt sich in der Lsg. leicht gelb, konz. $H_2SO_4$ erzeugt eine Trübung und nachher einen roten Nd., die Fl. entfärbt sich darauf. Mit der Nitritlsg. bildet sich eine braunrötliche Lsg., welche beim Kochen braun-weinfarben wird. Chlf. entzieht der Lsg. den Farbstoff mit grünlichbrauner, Ä. mit grünlichgelber Farbe, und die Fl. wird weinrot; ein Wollfaden färbt sich schmutziggelb, konz. $H_2SO_4$ entfärbt die Fl., indem der Farbenton durch Schmutziggelb hindurchgeht. β-Naphtol färbt sich mit dem Quecksilbernitratreagens orangegelb bis orangerot; diese Lsg. ändert die Farbe nicht beim Kochen und färbt einen Wollfaden rosa, giebt an Chlf. einen rubinroten, an Ä. einen gelben Farbstoff ab. Konz. $H_2SO_4$ ändert die Farbe der Lsg. in Rosa um und entfärbt sie nur sehr langsam; es bildet sich ein gelber bis schwarzer Nd. Die Nitritlsg. färbt β-Naphtolwasser intensiv violettrot. Die Färbung wird durch Kochen nicht geändert, sie färbt Wolle weinrot. Chlf. entzieht der gefärbten Lsg. einen grünlichgelben, Ä. einen gelben Farbstoff; konz. $H_2SO_4$ zerstört die Farbe schnell, ohne einen Nd. zu erzeugen. Um die Naphtole im Harn nachzuweisen, wird letzterer mit Ä. ausgeschüttelt, das Ätherextrakt in 2 ccm A. gel. und 10 ccm W. hinzugefügt. (JPCh. [5.] **21**. 465—69. 1/5.) PROSK.

**E. Dürkopf** u. **H. Göttsch**, *Über Pyridinderivate aus Propionaldehyd und Propionaldehydammoniak.* Im Anschluſs an ihre Mitteilung **90**. I. 764 teilen Vff. mit, daſs sie das Oxydationsprod. des WAAGE'schen Parvolins — eine Dimethylpyridincarbonsäure — in $\beta$-$\beta'$-Dimethylpyridin (s. nächstes Ref.) überführten. Demnach ergeben sich für das WAAGE'sche Parvolin und seine Oxydationsprodd. die Formeln:




oder


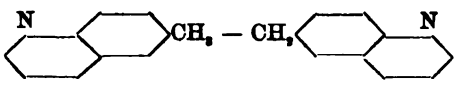
Das zweite Prod., die $\beta$-Methylpyridin-$\beta$-$\alpha$-dicarbonsäure geht beim Erhitzen mit Eg. und Acetanhydrid in *$\beta$-Methylnikotinsäure*, $C_5H_3(CH_3)N.COOH$, F. 214—216°, zll. in W., über. Das Parvolin, K. 216—217° (s. a. a. O.), liefert, wie bereits angegeben, bei der Oxydation eine Dimethylpyridindicarbonsäure, welche mit WEBER's *$\alpha$-$\gamma$-Dimethyldinikotinsäure* identisch ist, das Parvolin wäre demnach *$\alpha$-$\beta'$$\beta\gamma$-Tetramethylpyridin.* (B. **23**. 1110—12. 12/5. [24/4.] Kiel. Univ.-Lab.) WAGNER.



**E. Dürkopf** u. **H. Göttsch**, *Über ein neues Lutidin* (s. vor. Ref.). *$\beta$-$\beta'$-Lutidin*, $C_7H_9N$, fl., riecht angenehm, mäſsig l. in W., besser in k. als in h. W., $D^0/_4$. 0,9614, K. 169—170°; $(C_7H_9N)_2H_2PtCl_6$, dunkelrote Nadeln u. Blätter, wl. in k. W., F. 255 bis 256° u. Zers., $C_7H_9N.HCuCl_4$, gelbe Nadeln aus HCl-haltigem W., F. 149°, wl. in W.; F. des $HgCl_2$-Doppelsalzes 170°. Bei der Oxydation der Base entsteht Dinikotinsäure. In kleiner Menge ist das Lutidin in dem Reaktionsprod. von Propionaldehyd auf Propionaldehydammoniak vorhanden. (B. **23**. 1113—14. 12/5. [24/4.] Kiel. Univ.-Lab.) WAGNER.

**Arthur Messinger Comey**, *Über Äthandichinolylin.* (Vorl. Mitt.) p-Diamidodibenzyl (3,5 g) wurde mit Nitrophenol (2,4 g) $H_2SO_4$ (10 g) u. Glycerin (12 g) erhitzt, sobald die Rk. beginnt, muſs das Erwärmen zeitweilig unterbrochen werden. Nach Entfernung des Nitrophenols durch Wasserdampf scheidet man die Base mit NaOH ab, krystallisiert aus Toluol u. reinigt wie beim $\gamma$-Dichinoyl (H. III. 1075).

*Äthandichinolylin*, $C_{20}H_{16}N_2$, hexagonale Platten:



aus dem Toluol, F. 124°, nl. in W., wl. in Ä., A., k. Bzl. u. Toluol, ll. in sd. Bzl. u. Toluol; $C_{20}H_{16}N_2.2HCl.4H_2O$, Nadeln, sll. in W.; $C_{20}H_{16}N_2.H_2PtCl_6$, nl. in k. W., mikrokryst. Nd., $C_{20}H_{16}N_2.2HAuCl_4$, hellgelber Nd., kl. in W. Bei der Darst. des *Dibenzyls* (H. II. 168) unterläſst Vf. die Verdünnung mit Toluol. (B. **23**. 1115—17. 12/5. [23/4.] Chem. Lab. TUFT's College. Mass. U. S. A.) WAGNER.

**F. W. Semmler**, *Über indisches Geraniumöl.* Das aus Andropogon Schönanthus bei SCHIMMEL u. Co. gewonnene Öl hatte die bekannten Eigenschaften (H. III. 265), dreht aber im 10 dcm-Rohr etwa 20′ nach links. Durch fraktionierte Destillation im Vakum wird als wesentlichster Bestandteil (92%) Geraniol, $C_{10}H_{18}O$, $K_{17}$. 120,5 bis 122,5, gewonnen. $D_{20}$. 0,8894, n(Li) 1,4741, n(Na) 1,4766, n(c) 1,4745). Die Refraktion ist also 48,71, legt man die BRÜHL'schen Werte für C, H, O zu Grunde, so ergiebt sich für $C_{10}H_{18}O$ nur 45,10, unter Annahme zweier Äthylenbindd. aber 48,66. Daſs zwei Doppelbindd. vorliegen, folgt auch aus dem Verhalten gegen Br u. J. Da ferner Geraniol nach früheren Feststellungen zweifellos ein Alkohol ist, ferner eine Verb. $C_{16}H_{18}O$ mit zwei Äthylenbindd. unmöglich ringförmige Konstitution haben kann, so muſs ein A. der Reihe $C_nH_{2n-2}O$ vorliegen. $P_2O_5$ bildet ein Terpen,

K. 60—65°, und ein Polyterpen (K. 205—210°). Die Formel des Geraniols soll entweder:

$$(CH_3)_2.CH.CH_2.CH : CH.CH(CH_3).CH : CHOH \text{ oder}$$
$$(CH_3)_2.CH.CH_2.CH : CH.C(CH_3) : CH.CH_2OH$$

sein. Die Mitteilung des Vf's. ist absichtlich lückenhaft gehalten und bezweckt nur, Prioritätsrechte zu wahren (vgl. Dodge **90**. I. 127). (B. **23**. 1098—1103. 12/5. [10/4.] Breslau. Chem.-pharm. Inst. d. Univ.) Wagner.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

**U. Gayon** und **E. Dubourg**, *Alkoholische Gärung des Invertzuckers.* Verfolgt man dieselbe am Polarimeter, so beobachtet man mit den gewöhnlichen Hefen, daſs die anfängliche Linksrotation der Fl. zuerst zunimmt, ein Maximum erreicht, ihren ursprünglichen Wert wieder annimmt und endlich nach und nach bis Null abnimmt. Dieses Resultat wird bedingt durch die ungleichmäſsige Gärung der beiden Zucker des Invertzuckers; am Anfange wird die Dextrose in viel stärkerem Maſse zerstört als die Lävulose. Die meisten Hefearten, die von den industriellen Hefen abstammen, verhalten sich in derselben Weise, wenn auch dem Grade nach verschieden. Vff. weisen dies in einer Tabelle nach, welche die anfängliche Linksrotation des Zuckergemisches in Saccharimetergraden und die maximale Linksrotation nach Beginn der Gärung mittels verschiedener Hefearten enthält. Letztere werden bis auf einige nur mit Buchstaben bezeichnet, welche sich auf die Notizen der Vff. beziehen, weshalb wir sie hier weglassen. War die anfängliche Linksrotation = 100, so war die maximale Rotation:

| 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. | 10. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 103 | 105 | 107 | 108 | 110 | 112 | 122 | 125 | 129 | 165. |

Die Hefe für 3. war Saccharomyces pastorianus, die für 10. nennen Vff. Mucor alternans.

Es giebt aber auch andere Hefearten, welche im Gegensatze zu den vorigen die Lävulose schneller in Gärung bringen als die Dextrose. Die anfängliche Linksrotation nimmt rasch ab, wird Null, wechselt das Zeichen, erreicht ein Maximum rechts und wird endlich wieder Null, ohne nach links überzugehen. Vff. besitzen thatsächlich vier Hefen, welche diese neue Eigenschaft haben. Eine der wirksamsten ist eine Art von Saccharomyces exiguus, die invertierend wirkt. In einer Nährstofflg. von Invertzucker gab diese Hefe die Zahlen folgender Tabelle, in welcher die Querreihe I die Dauer des Vers. in Stunden, II die Rotation in Saccharimetergraden, III den ganzen, nicht vergorenen Zucker in g pro Liter, IV die nicht vergorene Dextrose und V die nicht vergorene Lävulose in g pro Liter bezeichnet:

| I | 0 | 24 | 34 | 48 | 58 | 72 | 82 | 96 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| II | −190 | −154 | −53 | +38 | +61 | +57 | +20 | 0 |
| III | 102,0 | 97,1 | 79,4 | 61,3 | 38,1 | 26,3 | 10,9 | 0,0 |
| IV | 51,0 | 51,0 | 46,7 | 43,0 | 28,9 | 21,2 | 8,4 | 0,0 |
| V | 51,0 | 46,1 | 32,7 | 18,3 | 9,2 | 5,1 | 2,5 | 0,0 |

Diese Hefearten unterscheiden sich auſserdem noch dadurch, daſs sie vielmehr von den Schwankungen der Temperatur und der Zus. des Kulturmediums abhängig sind, als die oben erwähnten Hefen. (Cr. **110**. 865—68. [21/4*.].) Sachsse.

**Georges Linossier** und **Gabriel Roux**, *Über die alkoholische Gärung und die Umwandlung von Alkohol in Aldehyd durch den Soorpilz.* Ob dieser Pilz alkohol. Gärung hervorrufen kann, ist nach den bisherigen Unterss. noch zweifelhaft und

daher von den Vff. einer erneuten Prüfung unterworfen worden. Der aus einer reinen Kultur hervorgegangene Pilz rief in Dextrose, Lävulose und Maltoselsgg. eine schwache Gärung hervor, kann sich aber auf Kosten von Saccharose nicht entwickeln und auch Laktose nicht angreifen, In einem Gemische von Dextrose und Lävulose greift er sofort beide Zucker an, zerstört aber den ersteren schneller. Accessorische Prodd. der Gärung sind aufser Glycerin und Bernsteinsäure noch Essigsäure in bemerkenswerter Menge, etwas Buttersäure und eine ziemlich grofse Menge Aldehyd. Letzterer und die Essigsäure entstehen durch Oxydation des gebildeten A. durch den O der Luft. Die oxydierenden Eigenschaften des Soorpilzes gegen A. sind leicht zu zeigen. Man braucht nur auf verd., mit passenden Mineralsalzen versehenen A. eine Spur des Pilzes auszusäen und der A. verschwindet nach und nach, indem er durch ein Gemisch von Aldehyd und Essigsäure ersetzt wird. Wahrscheinlich entsteht letztere aus dem Aldehyd ohne Dazwischentreten eines biologischen Aktes auf rein anorganischem Wege, denn der Aldehyd ist für den Pilz nicht verwendbar und kann ihm nicht zur Nahrung dienen. Der Aldehyd ist das Endprod. der Oxydation, soweit diese durch den Pilz bewirkt wird.

Die Thatsache, dafs der Soorpilz alkoh. Gärung hervorrufen kann, scheint für die Stellung des Pilzes unter die Saccharomycen zu sprechen. Indessen ist der Maximalgehalt der gegorenen Fll. an A. immer geringer, als in den durch die best bekannten Saccharomycen bewirkten Gärungen, und nähert sich dem A.-Gehalte der Fll., welche unter dem Einflusse gewisser Mucorineen (Mucor racemosus, spinosus, circinelloides etc.) gegoren sind. Jenes Maximum wird überdies erst nach drei bis fünf Monaten erreicht, und auch diese Langsamkeit ist ein Merkmal für die durch Mucor bewirkten Gärungen. Das Verhältnis zwischen den Gewichten des entstandenen A. und des zerstörten Zuckers ist für den Soorpilz geringer, als für die Hefe, auch das Verhältnis zwischen dem Gewichte des zerstörten Zuckers und dem des entwickelten Pilzes ist geringer. Endlich widersteht der Soorpilz viel weniger der Entziehung von Sauerstoff als die Bierhefe. Ersterer ist zugleich alkoh. Ferment u. Oxydationsmittel des A., während Bierhefe ohne Einw. auf den A. ist, welcher durch sie entsteht. (Cr. **110**. 868—70. [21/4.*].) SACHSSE.

**Cassedebat**, *Über einen Pseudo-Typhusbacillus, gefunden im Flufswasser.* Vf. hat im Trinkwasser von Marseille Bakterien beobachtet, welche auch in ihrem Wachstume auf Kartoffeln dem Typhusbacillus sehr ähnlich sind. Auch wachsen dieselben auf 2‰ig. Phenolgelatine (vergl. HOLZ, **90**. I. 685). Während aber die Pseudotyphusbacillen sehr schnell peptonisierte Bouillon trüben und auf der Oberfläche ein dichtes Häutchen bilden, thun dies die wahren Typhusbacillen nicht in dem Mafse. Auch in ihrem Wachstume und ihrem Aussehen auf Gelatine zeigen sie beide schwache Unterschiede; auf der HOLZ'schen Kartoffelsaftgelatine ergeben die Pseudotyphusbacillen keine Entwickelung vor dem dritten Tage, während die Typhusbacillen schon am zweiten Tage sich zu erkennen geben. (Cr. **110**. 798—800. [14/4.*].) PROSK.

**V. Babes**, *Über die Mikroben der Rinderhämoglobinurie.* Die Hämoglobinurie ist in manchen Distrikten Rumäniens endemisch und charakterisiert sich durch die rote oder schwarze Färbung des Harns, ohne dafs man eigentlich rote Blutkörperchen darin vorfindet, und durch die Anwesenheit von Mikroben im Inneren der Blutkörperchen, besonders des Nierenblutes. Diese Mikroorganismen zeigen sich in verschiedenen Formen; im lebenden Zustande besitzen sie runde Form, färben sich gut nach der LÖFFLER'schen Methode und, nachdem sie mit Ammoniumdichromat gebeizt sind, auch mit anderen Anilinfarben. Sie wachsen gut auf Kartoffeln, entwickeln sich auch bei 37° auf erstarrtem Blutserum, sehr schwer auf Gelatine und verlieren auf den künstlichen Nährböden leicht ihre pathogenen Eigenschaften. Bei der mikr. Unters. werden sie als Kokken und Diplokokken beobachtet. (Cr. **110**. 800—2. [14/4.*].) PROSKAUER.

**A. Lübbert**, *Über die Wirkungsweise der Mikroorganismen auf den Tierkörper.* Als sichere Erreger wohl charakterisierter Krankheiten sind *Schimmelpilze* nur bei einigen Hautkrankheiten anzusehen, und sind innere Mykosen nicht nachgewiesen. Die hoch temperierten, alkal. reagierenden Körpersäfte des Menschen geben ein geeignetes Nährsubstrat nicht ab, und wenn überdies für eine Fruktifikation die Berührung der Mycelien mit der freien Luft Bedingung ist, so erklärt es sich, daſs man die Schimmelpilze beim Menschen nur als epiphytische, an der Körperoberfläche vegetierende Parasiten findet. Nur einige Mukorineen und Apergillusarten, deren Temperaturoptimum bei 37° liegt, könnten deletär werden, wenn ihre Sporen, in gröſserer Menge in die Blutbahn gebracht, zu Mycelien auskeimen würden. Von noch untergeordneterer Bedeutung als die Schimmelpilze scheinen die *Sproſspilze* für die Pathologie zu sein, da sie nicht im Stande sind, in lebendes Gewebe einzudringen. Anhangsweise erwähnt Vf. hier den Aktinomyces.

*Spaltpilze* verursachen bei höheren Pflanzen fast niemals Krankheiten, und soweit bekannt, wird nur die gelbe Krankheit der Hyacinthen durch Schizomyceten veranlaſst, indem sonst die niedere Temperatur und die meist saure Rk. der Zellsäfte die Pflanzen vor dem Schmarotzen der Spaltpilze schützen. Um so mehr hat der warmblütige Organismus die Spaltpilze zu fürchten. Vf. giebt die von Neelsen dem pathologisch-anatomischen Befund entsprechende Gruppierung der Infektionserreger an. Die Wirk. auf den Organismus beruht auf chemischen Aktionen, die zum Teil fermentative Prozesse zur Folge haben, teils in der Abspaltung toxisch wirkender Substanzen bestehen. Vf. beleuchtet den Standpunkt der Frage der Stoffwechselproduktion der Bakterien im Organismus kritisch, und die Schwierigkeiten, welche sich der experimentellen Forschung darbieten, und betont, daſs der Beweis, daſs es sich um einen ausschlieſslich, infolge der Lebensthätigkeit der Bakterien erzeugten giftigen chemischen Körper handele, nur dann als sichergestellt betrachtet werden darf, wenn nachgewiesen ist, daſs die angewandte Methode aus keinem der Stoffwechselprodd. jene Verb. erzeugen kann. Auch das künstliche Nährsubstrat wird für die Entscheidung der Frage, ob eine entsprechende Menge des Toxins von den Mikroben im Tierkörper dargestellt wird, nicht maſsgebend sein, solange man nicht beweisen kann, ob im tierischen Organismus der Spaltpilz sein giftiges Prod. in ebenso ungestörter Weise erzeugen kann. Je weniger es sich um eine reine Giftwirk. handelt, um so schwieriger wird es sein, ein klares Bild von der Wirkungsweise der Mikroorganismen im Tierkörper zu bekommen. Bis jetzt ist es in sicherer Weise noch nicht gelungen, ein charakteristisches Krankheitsbild, durch die Stoffwechselprodd. mit dem übereinstimmend, welches die Bakterien hervorbringen, zu erzeugen. (PCH. **31**. 269—74. 8/5.) Proskauer.

**Ernst Almquist**, *Untersuchungen über einige Bakteriengattungen mit Mycelien.* Vf. beschreibt drei Bakteriengattungen, welche zu dem Genus Streptothrix gehören. Die eine derselben wurde in einer alten Gelatinekultur, die zweite in dem Eiter aus dem Gehirn eines an Cerebrospinalmeningitis Verstorbenen, und die letzte in dem Leitungswasser von Gotenburg gefunden. Die Mikroorganismen stehen den Oidiumarten sehr nahe. (ZH. **8**. 189—97. Gotenburg.) Proskauer.

**von Lingelsheim**, *Beiträge zur Ätiologie des Milzbrandes.* VIII. *Über die milzbrandfeindlichen Wirkungen von Säuren und Alkalien im Blutserum.* Die Arbeit schlieſst sich den Abhandlungen von Behring (**89**. I. 752. II. 856) an. Die Prüfung geschah nach der von Behring (**90**. I. 326) angegebenen Methode im hängenden Tropfen. Das Gesamtresultat läſst sich für die Säuren dahin zusammenfassen, daſs in einem Serum von der Alkaleszenz des Rinderserums (18 ccm Normalalkali pro Liter) zur Aufhebung des Milzbrandwachstums ein Säurezusatz notwendig ist, der für alle Säuren ziemlich gleichmäſsig 50—75 ccm Normalsäure beträgt, daſs also in

einem Serum mit durchschnittlich 40 ccm Normalsäuregehalt pro Liter Milzbrandbacillen sich nicht vermehren können. Bei Phosphorsäure, welche sich mit Rosolsäure als Indikator nicht titrieren liefs, wurden abgewogene Mengen aufgel. Es ergab sich, dafs die Entwickelung von Milzbrandbacillen verhindert wurde, wenn das Serum auf 350 Volumteile einen Gewtl. Phosphorsäure enthielt. Bei den Alkalien liefs sich eine solche Gesetzmäfsigkeit nicht beobachten. Von Bariumhydroxyd genügte ein Zusatz gleich 5 ccm, von Natronlauge 11 ccm, von Calciumhydroxyd 12,5 ccm Normallauge auf das Liter, während vom $NH_3$ 70 ccm zugesetzt werden mufsten, um die gleiche Wirk. zu erreichen. Die Natur des die Alkaleszenz bedingenden Mittels ist für die entwickelungshemmende Wirk. von ausschlaggebender Bedeutung. Die Resultate giebt folgende Tabelle wieder:

| | Entwickelungshemmung trat ein bei einem Verhältnisse von: | ccm Normallauge, bez. -säure, Zusatz zu 1 l Blutserum, welche zur Entwickelungshemmung ausreichen: |
|---|---|---|
| NaHO | 1 : 2270 | 11,00 |
| $Ca(HO)_2$ | 1 : 2175 | 12,40 |
| $Ba(HO)_2$ | 1 : 250 | 4,64 |
| $NH_3$ | 1 : 417 | 70,00 |
| HCl | 1 : 555 | 50,00 |
| $H_2SO_4$ | 1 : 400 | 50,00 |
| $HNO_3$ | 1 : 384 | 50,00 |
| $H_3PO_4$ | 9 : 350 | — |
| Ameisensäure | 1 : 370 | 60,00 |
| Essigsäure | 1 : 275 | 60,00 |
| Oxalsäure | 1 : 440 | 50,00 |
| Milchsäure | 1 : 250 | 45,00 |
| Malonsäure | 1 : 384 | 50,00 |
| Buttersäure | 1 : 156 | 80,00 |
| Weinsäure | 1 : 222 | 60,00 |
| Valeriansäure | 1 : 200 | 50,00 |
| Citronensäure | 1 : 222 | 70,00 |
| NaCl | 1 : 12,5 | |
| $CaCl_2$ | 1 : 50 | |
| LiCl | 1 : 500 | |
| $Na_2HPO_4$ | 1 : 5 | |
| $Na_3PO_4$ | 1 : 125 | |
| $Na_2CO_3$ | 1 : 500 | 11,0 |
| $NaHCO_3$ | 1 : 150 | |
| $K_2CO_3$ | 1 : 400 | |
| $Tl_2CO_3$ | 1 : 7500 | |
| $Li_2CO_3$ | 1 : 2000 | |
| $KClO_3$ | 1 : 5 | |
| $(NH_4)HCO_3$ | 1 : 50 | |

(ZH. 8. 201—6. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

## Physiologische Chemie.

**Th. Bokorny**, *Vorkommen des Gerbstoffes.* In letzter Zeit ist von mancher Seite die Ansicht ausgesprochen worden, dafs der Gerbstoff im genetischen Zusammenhange mit den Eiweifsstoffen stehe. Nachstehend beschriebenes Vorkommen bei

Echeveria dürfte einen kleinen Beitrag zur Befestigung jener Vermutung bilden. Denn es ist in hohem Grade auffallend, dafs dieselben Zellen, welche bei der Anstellung von Eiweifsreaktionen an Stengel- oder Blattdurchschnitten vor allen anderen auf das deutlichste hervortreten, ja diese Rkk. oft ausschliefslich zu geben scheinen, auch durch hohen Gerbstoffgehalt ausgezeichnet sind. Die Eisensalzrkk. scheinen sich nahezu auf jene Zellen zu beschränken, doch nicht ganz. Man möchte im Zweifel sein, ob diese Zellen mehr durch ihren Gerbstoffgehalt oder durch ihren Eiweifsreichtum vor den anderen ausgezeichnet sind, und gerät unwillkürlich beim Vergleiche der Präparate auf den Gedanken, dafs zwischen Eiweifs und Gerbstoff ein naher Zusammenhang bestehen müsse. (Bot. **8**. 112.) SACHSSE.

**Horace T. Brown** und **G. Harris Morris**, *Untersuchungen über die Keimung einiger Gramineen*. In dem vorliegenden ersten Teile ihrer Unterss. behandeln die Vff. die Keimung der Gerste. Dem Angriffe des Zellinhaltes geht immer eine Zerstörung und Lsg. der Zellwandung voraus; dies wird durch ein besonderes in W. l. Ferment bewirkt, welches alle pflanzlichen Membranen leicht angreift. Die Bild. der Cellulose und Stärke lösenden Fermente ist eine Funktion des Säulenepithels, welches die äufsere Oberfläche des Scutellums umgiebt; dies Epithel wirkt also nicht nur, wie bisher angenommen wurde, als ein absorbierendes Gewebe. Stärke reizt die Zellen des Epithels nicht zur Bild. von Diastase; die Bild. dieser und des Cellulose lösenden Fermentes wird durch Ggw. von Rohrzucker oder Maltose geschwächt und oft gänzlich gehindert. Nur solche Kohlehydrate, die wie Mannit oder Milchzucker keinen Nährwert für den Keim haben, hindern die Bildung der Fermente nicht. Das Auftreten der Fermente ist ein „Hungerphänomen", indem sie nur dann sich bilden, wenn der Keim keine gewebsbildenden Kohlenstoffverbb. vorfindet. Es sind demnach die Veränderungen in den Epithelzellen denen analog, welche in gewissen Zellen des Ernährungskanales der Tiere oder in den sezernierenden Zellen der Insekten fressenden Pflanzen vor sich gehen. Wird der Keim von dem Endosperm getrennt und auf Lsgg. verschiedener Kohlenhydrate gezüchtet, so zeigt sich, dafs Rohrzucker, Invertzucker, Dextrose, Lävulose, Maltose, Raffinose, Galaktose und Glycerin mehr oder weniger zum Wachstum der jungen Pflanze beitragen, Milchzucker gar nicht. Der Rohrzucker hat einen gröfseren Nährwert als Maltose, die doch den eigentlichen Nährstoff des mit dem Endosperm verbundenen Keimes bildet. Die Vff. zeigen aber, dafs die Maltose zwar als solche von dem wachsenden Embryo absorbiert, aber in den lebenden Zellen in Rohrzucker umgewandelt wird. In den folgenden Unterss. werden die Vff. auch die Umwandlungen in Betracht ziehen, welche die anderen Reservestoffe, namentlich die Proteïde, auf ihrem Wege vom Endosperm zur Pflanze erleiden. (LChS. [3/4.*]; ChN. **61**. 201—3. 25/4.) BODLÄNDER.

**N. Wille**, *Gasarten in den Blasen der Fucaceen*. Die Gasproben von Pflanzen, die mehrere Tage vor dem Aufsammeln ganz in Seewasser untergetaucht waren, enthielten 35,0—37,57% Sauerstoff. Wurden die Pflanzen erst 10 Stdn. in der Luft getrocknet, so war der O-Gehalt der Blasenluft nur 20,76—20,84%. Hatten die Pflanzen vor der Aufsammlung erst 12 Stunden im Dunklen gelegen, so war der O auf 2,68% gesunken, und in der Blasenluft von Pflanzen, die 24 Stdn. lang im Dunklen gelegen hatten, war gar kein O mehr nachzuweisen. Aufser O enthielt die Blasenluft N, $CO_2$ war niemals darin zu finden. Es wird also wahrscheinlich die durch Respiration gebildete $CO_2$ sogleich im Zellinhalte und im Imbibitionswasser der Zellwände gel. Bei den ganz in W. untergetauchten und dem Lichte ausgesetzten Pflanzen war die Zus. der Blasenluft mit derjenigen der im Meerwasser enthaltenen Luft übereinstimmend, bei den in der Luft getrockneten stimmte der O-Gehalt ungefähr mit dem der atmosphärischen Luft, und es läfst sich also in diesen Fällen die Thatsache durch die Annahme einer Diffusion der im Meerwasser enthaltenen Luft oder der atmos-

phärischen Luft erklären. Im allgemeinen reicht aber eine solche Erklärung nicht hin, um die Änderung der Blasenluft durch das Licht zu erklären, und Vf. stellt daher drei Hypothesen auf, die er als gleichberechtigt ansieht: 1. Entweder assimilieren die Zellen des die Innenseite des Blasenraumes auskleidenden Filzgewebes im Sonnenscheine, und es zerfällt sogleich die durch Respiration gebildete $CO_2$, oder 2. der O der Blasen ist zum größten Teile durch die Thätigkeit des Assimilationssystemes gebildet, während der von außen hereindiffundierende O im Dunklen schon in den äußeren Zellschichten durch Respiration verbraucht wird, oder 3. die ganze O-Menge, die in dem die Pflanzen umgebenden W. ursprünglich enthalten war, wurde während des Lichtabschlusses beim Atmen verbraucht, so daß immer weniger O von außen in die Blasen hineindiffundieren konnte u. deren O-Gehalt also sinken mußte. (Bihang till kgl. Vetenskaps Akademiens Handlingar **14**. 1—19; Bied. **19**. 252 bis 253. April.) Sachsse.

**John J. Abel**, *Bestimmung des Molekulargewichtes der Cholalsäure, des Cholesterins und des Hydrobilirubins nach der Raoult'schen Methode.* Auwers hat (**88**. 508) gezeigt, daß die Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult in essigsaurer Lsg. gute Werte auch bei solchen Verdünnungen giebt, bei denen die Depression geringer als 0,5% ist. Vf. prüfte das Verhalten von Cholalsäure in eisessigsaurer und in Phenollsg., und fand, daß in letzterer der für das Molekulargewicht erhaltene Wert mit zunehmender Konzentration von 396—493°, bei beobachteten Depressionen von 0,166—1,454° steigt; der für die Cholalsäure berechnete Wert ist 408, für ihr Phenolat 502. Wenn Nencki und Rotschy (**89**. II. 797) aus der in Phenollsg. vorgenommenen Raoult'schen Molekulargewichtsbestimmung für Bilirubin die Folgerung ziehen, daß demselben die einfache Formel $C_{18}H_{18}N_2O_3$, nicht die doppelte, zukommt, so ist zu beachten, daß sie bei der geringen Löslichkeit des Bilirubins in Phenol nur eine geringe Depression erhielten, aus welcher zuverlässige Schlüsse nicht gezogen werden können. Für das Hydrobilirubin wurde erst in 4,4%ig. Lsg. (in Phenol) ein dem für die Formel $C_{32}H_{40}N_4O_7$ berechneten Wert 592 sich nähernder (550) gefunden; bei einem Gehalte von 1,2% wurde die Zahl 480 erhalten. Bei einer Lsg. von Cholesterin in Phenol schwankt der Wert, der bei Konzentrationen von 0,76 bis 3,93 erhalten wurde, zwischen 343—433; bei einem Gehalte von 2,47% und einer Depression von 0,52° liegt er dem berechneten am nächsten. (MCh. **11**. 61—70. [6/3.*] Labor. von Nencki.) Bodländer.

**Ivo Novi**, *Eisen in der Galle.* Vf. wird durch seine Vers. zu folgenden Ergebnissen geführt: 1. Hunde von bestimmtem Körpergewicht (ungefähr 20 kg) zeigen in einem Zeitraume von neun Monaten nach der Gallenblasenfisteloperation bis auf eine große Gefräßigkeit einen normalen Zustand. Auch die Sekretion der Galle ist normal. — 2. Die Galle enthält einen bestimmten Prozentgehalt an Eisen, der mit der Art der Ernährung u. der Schnelligkeit der Abscheidung wechselt. Der Prozentgehalt schwankt zwischen 0,0021 und 0,0045 g. — 3. Die Ausscheidung eines Hundes von 22 kg Körpergewicht enthält je nach der Art der Nahrung verschiedene Mengen von Eisen und zeigt auch bei gleichbleibender Nahrung Maxima und Minima in Bezug auf dasselbe. Die Grenzen überhaupt sind 0,25 und 0,8 mg. — 4. Die in der Gallenblase befindliche Galle zeigt außer der bekannten Vermehrung ihrer Dichte eine doppelt normale prozentuale Eisenmenge. — 5. Die Eingabe von Eisen bewirkt eine vermehrte Ausscheidung desselben. (ACF. **11**. 3—45. Jan. Bologna. Physiol. Instit.) Le Blanc.

**John J. Abel**, *Die tierischen Melanine und das Hämosiderin.* Die im tierischen und speziell im menschlichen Organismus vorkommenden Farbstoffe lassen sich in zwei Gruppen einteilen, in die Blutfarbstoffe und ihre Derivate (Gallenfarbstoffe) und die Gewebsfarbstoffe. Über die letzteren und ihre genetischen Beziehungen sind wir

nur sehr wenig unterrichtet. Beim Austritte von Blut in das umliegende Gewebe zerfällt das Hämoglobin in Eiweifs und Bilirubin. Diese beiden Spaltungsprodukte sind eisenfrei. Aufser diesen beiden Produkten finden sich noch braunschwarze bis schwarze und auch farblose Körner, welche mit Schwefelammonium und Ferrocyankalium Eisenreaktion geben. Es ist indes nicht richtig oder zum mindesten voreilig, solche dunkle Körner als eisenhaltiges Pigment oder als eisenhaltige Melanine zu bezeichnen, Pigmente, welche Eisen im Molekül enthalten, geben diese Rk. nicht. Eisenverbb., welche mit Schwefelammonium Schwefeleisen oder mit HCl und Ferrocyankalium Berlinerblau geben, sind entweder Eisenoxydsalze oder Eisenalbuminate. Der von NEUMANN kürzlich eingeführte Name Hämosiderin, womit er alle eisenhaltigen Körner oder Gebilde, auch diffuse Lagg., die die Gewebe imbibieren, mit einem Worte, alles was die Eisenreaktion giebt, bezeichnet, kann zu Mifsverständnissen Veranlassung geben. Nach den Verss. des Vf. kann man in alkal. reagierenden eiweifshaltigen Säften das Eisen, trotzdem ein Teil sehr fest haftet, doch mit HCl und Ferrocyankalium direkt nachweisen, und somit wäre gegen die Möglichkeit, dafs die diffusen blauen Färbungen, welche Ferrocyankalium und HCl in Blutextravasaten hervorrufen, auf Eisenalbuminate zurückzuführen sind, nichts einzuwenden.

Über die chemische Zus. der schwarzen Körner, bez. des sogenannten körnigen Pigmentes sind die Angaben verschieden. Nach PERLS enthalten dieselben Eisen sowohl im Oxyd- als im Oxydulzustande, was sich indes nach dem Vf. mit Sicherheit nicht entscheiden läfst. Die chemische Natur der schwarzen Körner der Extravasate, die die Eisenoxydreaktion geben, ist uns also unbekannt. Aufser Eiweifsstoffen geben auch die tierischen Kohlehydrate, wie das Glykogen und das Tiergummi in alkal. Lsg. mit Eisenoxydsalzen rotbraune, eisenhaltige Ndd., aus denen das Eisen nicht zu entfernen ist. Ebensowenig wie hier sollte man auch in anderen Fällen auf Grund der Eisenreaktion und der etwaigen Farbe von eisenhaltigem Pigment sprechen. (VAr. **120**. 204—17.) SACHSSE.

**K. Thümmel**, *Untersuchung des Rindermarkes (Medullinsäure?)* Die Fettsäuren des Rindermarkes sollen nach EYLERTS (Ar. **154**. 129) aus 46% Palmitinsäure, 44% Ölsäure und 10% einer bei 72,5° schm. Säure der Zus. $C_{31}H_{62}O_2$ bestehen, die von EYLERTS Medullinsäure genannt wird. Vf. fand, dafs das Mark alter und junger Rinder von sehr verschiedener Beschaffenheit ist; ersteres hat F. 46°, letzteres 37%. Der durch die Jodzahl ermittelte Gehalt an Ölsäure ist bezw. 43,0% u. 62,9%. Der Glyceringehalt (nach KÖTTSTORFER) betrug für Mark von altem Rind 10,56%, für das von jungem Rind 11,18%. Die Menge der unl., nicht flüchtigen Fettsäuren war in beiden Fällen 93,0—93,4%. Die festen, von der Ölsäure durch Abpressen und Umkrystallisieren befreiten Fettsäuren wurden nach der HEINTZ'schen Methode fraktioniert und mit Magnesiumacetat und Bariumchlorid gefällt. Es liefsen sich nur zwei Säuren isolieren, deren eine bei 62°, und deren andere bei 69.4° schm.; die beiden Säuren sind nach ihrer Zus. und den übrigen Eigenschaften mit Palmitinsäure und Stearinsäure identisch. Wohl die letztere wird EYLERTS als Medullinsäure beschrieben haben, wiewohl Vf. kein bei 72,5° schm. Prod. fand. Die Ggw. einer Säure mit ungerader Zahl der Kohlenstoffatome ist im Rindermark auch wenig wahrscheinlich, und nach der Regel, dafs F. mit dem Kohlenstoffgehalte steigt, müfste F. der Medullinsäure höher sein, als der der Arachinsäure, F. 75°, da diese den nächst niedrigen Kohlenstoffgehalt besitzt. Das von Fett und Knochen befreite Zellgewebe des Rindermarks enthielt 45,38% C, 6,90% H, 14,84% N, 22,60% O und 10,28% Asche. (Ar. **228**. 280—90. Breslau. Pharm. Inst.) BODLÄNDER.

**E. Salkowski**, *Gröfse der Harnsäureausscheidung.* Vf. macht eine nachträgliche Bemerkung zu einer früheren Arbeit (**89**. II. 695), welche wesentlich persönlich ist und sich auf die Erklärung bezieht, weshalb Vf. eine mit der seinigen sich sehr

nahe berührende Ansicht von EBSTEIN übersehen und nicht zitiert habe. (VAr. **120**. 384.) SACHSSE.

**E. Salkowski**, *Zusammensetzung und Anwendbarkeit des käuflichen Saccharins.* Vor einiger Zeit (**87**. 539) hatte Vf. bei Fütterungsverss. mit Hunden gefunden, dafs das aus dem Harne der Versuchstiere wieder dargestellte Saccharin beim Umkrystallisieren mit W. einen wl. Anteil lieferte, welcher keinen süfslichen Geschmack mehr zeigte und nach seinem Gehalt an Stickstoff und Schwefel nicht das Anhydrid der Sulfaminbenzoësäure zu sein schien, als welches das Saccharin angesehen werden mufs, sondern die Säure selbst. Es lag nun nahe anzunehmen, dafs das Anhydrid im Tierkörper zum Teil in das Hydrat übergegangen sei, indes ergab der Vers., dafs aus dem käuflichen Saccharin sich durch Einw. von W. schon eine Sulfaminbenzoesäure darstellen läfst. Es lag also kein Grund mehr vor, eine Einw. des Organismus auf das Anhydrid, das eigentliche Saccharin, anzunehmen, sondern es handelte sich entweder um eine Beimischung in dem käuflichen Präparate oder um eine Umwandlung des Anhydrids in die Säure beim Umkrystallisieren aus h. W. Die Unters. entschied im Sinne der ersteren Möglichkeit. Es ist nicht daran zu zweifeln, dafs das Handelspräparat eine gewisse Quantität p-Sulfaminbenzoësäure von vornherein beigemischt enthält. In neuerer Zeit kommt indes ein Präparat in den Handel, welches *l. Saccharin* bezeichnet wird und seine Löslichkeit der Bindung an Natron verdankt. Dasselbe l. sich in W. leicht und vollständig zu einer gelblichen, schwach alkal. reagierenden, äufserst süfsen Fl. und ist offenbar erheblich reiner als das ältere Fabrikat. Die Fabrikation hat inzwischen offenbar Fortschritte gemacht.

Vf. geht dann weiter auf die Frage nach den etwaigen gesundheitsschädlichen Wirkungen des Saccharins ein, worüber bekanntlich die Meinungen noch geteilt sind, obwohl von einer direkt toxischen Wirkung desselben in keinem Falle die Rede sein kann. Auf Grund eines ungünstigen Berichtes einer in Frankreich eingesetzten Kommission (**89**. I. 52) ist dasselbe dort verboten worden. Vf. kritisiert indes diesen Kommissionsbericht sehr abfällig und findet, dafs die darin angeführten ungünstigen Erfahrungen mit Hunden nicht dem Saccharin als solchem, sondern einer ungenügenden Nahrungsaufnahme zuzuschreiben sind. Der Widerwille der Tiere gegen die abnorm süfse Nahrung war so grofs, dafs sie die Aufnahme verweigerten und lieber verhungerten, was bei Hunden öfter zu beobachten ist. Die französischen Autoren haben vollständig übersehen, dafs die genaue Kontrolle der Nahrungszufuhr eine absolute Bedingung des Vers. ist. Versäumt man diese, so weifs man niemals, was Wirkung der zugeführten Substanz als solcher, und was Wirkung der ungenügenden Nahrungsaufnahme ist. Die Versuche der Kommission an Hunden beweisen nichts anderes, als dafs manchen Hunden durch Saccharin versüfste Nahrung widerwärtig ist. Hierin eine Wirkung des Saccharins zu sehen, erscheint absurd und mindestens gilt ein solcher Schlufs nur für Hunde und nicht für Menschen.

Es liegt sehr nahe, zur Aufklärung der Sachlage Verdauungsversuche aufserhalb des Körpers heranzuziehen, wenngleich denselben an sich keine entscheidende Bedeutung zukommt. Derartige Verss. sind bereits von STUTZER, ADDUCCO und MOSSO (**86**. 940; **87**. 163. 1148), vom Vf. (**87**. 539) und von PLUGGE (**89**. II. 298) auch von der französischen Kommission angestellt, auffallender Weise aber mit vielfach abweichenden Resultaten, und es sind namentlich die Verss. von PLUGGE, welche Vf. zu einer Wiederholung seiner eigenen Verss. angeregt haben.

Verss. über den Einfluss des Saccharins auf die Fermentwirkung des Speichels hatten Vf. zu dem Resultat geführt, dafs das Saccharin die Einw. auf Amylum vollständig aufhebt, dafs die Wirkung aber nur als Säurewirkung aufzufassen sei, weil sie vollständig verschwindet, sobald man die Mischungen neutralisiert. Dieser Schlufs würde wesentlich gestützt werden, wenn es sich zeigen liefse, dafs auch andere organische Säure diese Wirkung entfalten. Vf. führt in dieser Beziehung den Nachweis,

daſs manche saure Nahrungs- und Genuſsmittel (das Saccharin steht in der Mitte zwischen der weniger hemmenden Essigsäure und der stärker hemmenden Weinsäure) die Zuckerbildung aus Amylum stärker hemmen als ziemlich konz. Lgg. von Saccharin. Der Angabe des Vf.s, daſs das Saccharin in neutraler Lg. ohne Einw. auf Zuckerbildung sei, steht indes PLUGGE gegenüber, dem zufolge dem Saccharin doch ein spezifisch verzögernder Einfluſs auf die Amylumverdauung zuerkannt werden müſste. Verf. hat darauf hin neuerdings Verss. mit käuflichem, löslichem Saccharin angestellt und ist dabei zu einem der PLUGGE'schen Angabe diametral widersprechenden Resultat gelangt. Es liegt somit nicht der geringste Grund zu der Annahme vor, daſs das Saccharin in den Dosen, wie sie für die praktische Verwendung in betracht kommen, die Verwertung des Stärkemehls im Körper irgend wie behindert.

Die Eiweiſsverdauung wird dagegen von Saccharin in schwacher Konzentration in geringem Grade, in stärkerer Konzentration erheblich gestört. Vf. befindet sich in dieser Beziehung in Übereinstimmung sowohl mit den Angaben PLUGGE's als mit den Resultaten der französischen Kommission. Indes fragt es sich, ob diese Störung thatsächlich für den Organismus in betracht kommt. Zur Würdigung dieses Einflusses muſs man sich die Frage vorlegen, ob nicht andere, allgemein übliche Genuſsmittel ähnliche Wirkungen zeigen. Verss., welche Vf. mit Mischungen von Rohrzucker und mit Wein anstellte, ergaben unzweifelhaft, daſs auſserhalb des Körpers Zuckerlösung die Peptonisierung unvergleichlich mehr stört, als eine Saccharinlösung von gleicher Süſsigkeit, und daſs auch ein für recht harmlos geltender Wein (saurer Wein, Moselwein) ganz erheblich störend wirkt. Man darf indes aus einer solchen, bei Verss. auſserhalb des Körpers beobachteten Störung der Verdauung nicht ohne weiteres schlieſsen, daſs die störende Wirkung sich auch im Körper zeigen wird.

Nach Ansicht des Vf. ist es unerheblich, daſs das Saccharin kein Nahrungsmittel ist, sondern lediglich Genuſsmittel, es ist unrichtig, daſs es die Fermentation des Amylums hindert, es ist nicht nachgewiesen, daſs die durch Saccharinzusatz in künstlichen Verdauungsgemischen bewirkten sehr geringen Störungen, welche den durch Zuckerzusatz verursachten weit nachstehen, für den lebenden Organismus in betracht kommen. Wollte man auf Grund der Beobachtungen auſserhalb des Körpers das Saccharin verbieten, so würde man vor allem den Zucker und den Wein verbieten müssen, denn sie stören die Verdauung ungleich stärker. Daraus folgt aber noch nicht, daſs das Saccharin unbedingt freizugeben ist. Zieht man in betracht, daſs das Saccharin nach einigen Beobachtungen manchen Personen Beschwerden verursacht, sowie daſs der Käufer saccharinhaltige Nahrungsmittel unter Umständen eine gewisse materielle Schädigung erleidet, so erhebt sich die Frage als wohlberechtigt, ob der Konsument nicht ein Anrecht darauf hat, zu erfahren, ob er saccharinhaltige Nahrungsmittel an Stelle gezuckerter bekommt, damit ihm die Möglichkeit der Wahl gewahrt bleibe. Die Auferlegung des Deklarationszwanges würde daher keine Unbilligkeit einschlieſsen. (VAr. **120**. 325—66.) SACHSSE.

## Analytische Chemie.

**Eugen Dieterich**, *Charta exploratoria.* Früher wurde vom Vf. die höchste Empfindlichkeit, welche er bei Reagenspapieren zu erzielen vermochte, 1 : 60 000 $NH_3$ und 1 : 50 000 HCl angegeben. Damit ist nicht die überhaupt erreichbare Grenze bezeichnet, da sich die Empfindlichkeit auch noch zu 70 000 und 80 000 HCl steigern läſst, sondern nur dasjenige Maſs der Empfindlichkeit beziffert, welches für den praktischen Gebrauch noch in Frage kommen kann. Die Angabe UTESCHER's (ApZ. 1889. 279 u. 338), welcher bei Lackmuspapier eine Empfindlichkeit bis 1 : 100 000 HCl erzielte, kann Vf. nicht bestätigen; der Widerspruch liegt in der Prüfungsmethode. Vf. läſst das Papier 1—2 Sekunden lang in der Probeflüssigkeit liegen und beurteilt

dann sofort die Rk., während UTESCHER nur ganz wenig in die Fl. eintaucht. Eine Probe des Papieres von UTESCHER ergab eine Empfindlichkeit nach obiger Weise geprüft von 1 : 50 000 HCl u. 1 : 70 000 $NH_3$. (HCf. 1889. 22—23. Berlin 1890.) PROSK.

**R. Zaloziecki**, *Neuer Indikator: α-Naphtolbenzeïn.* Diese Verb., welche kürzlich von DÖBNER (**90**. I. 826) beschrieben worden ist, hat Vf. in etwas abgeänderter Weise dargestellt. 2 Mol. α-Naphtol und 1 Mol. Benzoltrichlorid werden in einem Kolben mit einer entsprechenden Menge Benzol verd., wodurch die Heftigkeit der Rk., welche schon bei gewöhnlicher Temperatur beginnt, gemildert wird, und auch eine gröfsere Ausbeute an reinem Prod. gewonnen wird. Nach 24stündigem Stehen wurde die Rk. durch Erwärmen auf 30—40° beendigt, und Benzol u. überschüssiges Benzoltrichlorid mit Wasserdämpfen abgetrieben. Die Reinigung der Farbstoffmasse geschah durch Lösen in verd. Natronlauge und fraktionierte Fällung mit HCl. Dies wurde öfter wiederholt u. schliefslich der Farbstoff mit W. vollständig ausgewaschen. In diesem Zustande stellt derselbe ein rotbraunes Pulver dar. Spuren von Alkalien l. Naphtolbenzeïn mit stark grüner Farbe, welche durch verd. Säuren in Rotgelb übergeht. Diese Wirkung übt auch $CO_2$ aus, gegen welche der Indikator ungemein empfindlich ist. Ein damit grün gefärbter Wollstreifen wird schon durch Liegen an der Luft oder durch Ausspülen mit Brunnenwasser orange. α-Naphtolbenzeïn l. sich in A. mit rötlichgelber Farbe. Vf. hat eine 1%ige alkoh. Lsg. zu titrimetrischen Verss. verwendet und mit Methylorange und Phenolphtaleïn verglichen. Es zeigte sich, dafs α-Naphtolbenzeïn in die Klasse des Phenolphtaleïns zu zählen ist u. auch in der Empfindkeit demselben nahe kommt, so dafs es überall statt desselben angewendet werden kann, mit Ausnahme der $CO_2$-Salze. Die Empfindlichkeit gegen letztere ist so groſs, dafs bereits vor der Bildung des sauren Salzes ein Farbenumschlag eintritt, und die Basicität der $CO_2$ mit diesem Indikator weniger als 1 beträgt. Vielleicht ist die Ursache davon darin zu suchen, dafs aufser normalen u. sauren Salzen, noch unbeständige Verbb. bestehen, welche mehr $CO_2$ als das normale, dagegen weniger $CO_2$ als das saure Salz enthalten. Gegen Mineralsäuren, $H_2S$, $SO_2$ und organische Säuren verhält sich α-Naphtolbenzeïn genau wie Phenolphtaleïn, und indiziert dieselbe Basicität beim Titrieren mit Natronlauge. Bei Anwendung des α-Naphtolbenzeïns setzt man 10—12 Tropfen der 1%igen alkoh. Lsg. der zu titrierenden verd. Fl. zu und titriert so lange, bis ein Tropfen der Titerflüssigkeit entweder die Wandlung der Farbe von grün in orange, beim Titrieren mit Säuren, oder von orange in grün beim Titrieren mit Alkalien bewirkt. Weil jedoch der Farbstoff gegen Säuren empfindlicher ist, wird vorgezogen mit Säuren zu titrieren, wobei ein Tropfen einer $\frac{n}{10}$ Säure genügt, um einen deutlichen Übergang von grün in orange zu beobachten. (ChZ. **14**. 605—6. 7/5.) SACHSSE.

**W. Leybold**, *Beiträge zur technischen Gasanalyse mittels der Bunte'schen Gasbürette.* Vf. beschreibt ausführlich die Konstruktion u. Handhabung der BUNTE'schen Gasbürette, welche seit 10 Jahren in chemischen Fabriken, Gasanstalten u. Hüttenwerken zur Kontrolle der Verbrennungs- und anderer Gase eine ausgedehnte Verwendung gefunden hat. Die *Entnahme* von Gasproben bei Rauchgas und Generatorgas geschieht meist direkt mit der Bürette durch ein 1 m langes, $^1/_4$zölliges eisernes oder in ein eisernes Rohr gelegtes Platin- oder Porzellanrohr, an dessen Ende sich ein Kugelrohr als Rufsfänger befindet, welches durch einen Dreiweghahn mit der Bürette verbunden ist. Die Probenahme wird durch eine kleine Kautschuksaug- u. Druckpumpe bewirkt. Bei Retortenöfen wird die Probe an den Schauklappen vorn oder hinten, ferner aus den Rauchgaskanälen entnommen. Die Bürette ist durch einen weiten Luftmantel vor Erwärmung durch den h. Ofen zu schützen. Bei unter Druck stehendem Leuchtgas, Wassergas, Heizgas geschieht die Entnahme durch

einen Schlauchhahn. Zur Probenahme für $NH_3$-Bestimmungen im Rohgase wird stets ein Blechaspirator von ca. 30 l, mit Wasserstandsglas und Skala, in $^1/_{10}$ geteilt, verwendet, welcher oben mit Hahn und Fülltrichter, unten mit Ablaufhahn versehen ist. Der ganze Cylinder hängt in einem eisernen Dreifuſs. In fortlaufenden Bestimmungen bedient sich Vf. des Doppelaspirators von E. SCHILLING; bei $H_2S$-freiem Gase verwendet Vf. stets einen Experimentiergasmesser, welcher nach dem Absorptionsgefäſs aufgestellt wird. In das weite Betriebsrohr, aus dem die Probe entnommen wird, steckt man stets ein bis in die Mitte des Gasstromes reichendes, weites Glasrohr, in engen Röhren hält das W. oft alles $NH_3$ zurück. *Aufbewahrung* von Gasproben. Für kurze Zeit geschieht dieselbe in der Bürette, aus welcher zur Verhütung von $CO_2$-Absorption alles W. ausgelaufen sein muſs; auſserdem werden eigene Proberöhren von 300—400 ccm, am cylindrischen Teile 45 mm weit, 22 bis 23 cm lang verwendet, die an beiden Enden ausgezogen und an welche 4—5 mm weite Glasrohrstücke angesetzt sind. Letztere werden durch Schläuche mit Glasstabstückchen verschlossen. Die Röhren werden unter Wasser aufbewahrt u. dürfen nicht oben schwimmen. (Gas. **33**. 239—43. Frankfurt a/M.) HEFELMANN.

**F. W. Boam**, *Die schnelle Bestimmung des Arsens.* Vf. modifiziert die Uranacetatmethode für Arsenbestimmung in Erzen in folgender Weise. Etwa 1—$1^1/_2$ g des fein gepulverten Erzes werden mit 20 ccm konz. $HNO_3$ versetzt und zur Trockne eingedampft. Nach dem Erkalten fügt man 30 ccm einer 30%ig. Natronlauge hinzu, kocht kurze Zeit, filtriert und füllt das Filtrat auf 250 ccm. 25 ccm dieser Lsg. werden mit einer 10%ig. Lsg. Natriumacetat in 50%ig. Essigsäure angesäuert und gekocht. Dann titriert man mit $^1/_4$ normaler Lsg. von Uranacetat, hergestellt durch Auflösung von 17,1 g Uraniumacetat in 15 ccm konz. Essigsäure und Auffüllen zu 2 l, von der also 1 ccm 0,00125 g As äquivalent ist. Die Titrierung ist beendet, wenn ein Tropfen der Lsg. mit Kaliumferrocyanid eine rotbraune Färbung giebt. (Chem. **61**. 219. Coombe Arsenic Works, Callington, Cornwall.) BODLÄNDER.

**R. Fresenius**, *Über die Trennung des Baryts vom Strontian.* Zur Trennung des Baryts vom Strontian sind, abgesehen von indirekten Methoden, folgende Verfahren bisher vorgeschlagen worden: 1. Trennung, welche auf dem verschiedenen Verhalten der Sulfate zu kohlensauren Alkalien beruht; 2. Trennung durch Kieselfluorwasserstoffsäure; 3. Trennung durch Chromsäure. Da erstere beiden Methoden seit langer Zeit nicht oder nur unvollständig, von P. SCHWEITZER, bearbeitet worden sind, die Urteile über die dritte Methode, Scheidung durch Chromsäure, aber wesentlich voneinander abweichen, so hat Vf. sämtliche drei Verfahren einer sehr eingehenden experimentalkritischen Prüfung unterworfen.

I. *Trennung, welche auf dem verschiedenen Verhalten der Sulfate des Baryts und Strontians zu kohlensauren Alkalien beruht.* H. ROSE beobachtete, daſs $SrSO_4$ durch $(NH_4)_2CO_3$-Lsg. schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich aber vollständig in $SrCO_3$ umgewandelt wird, während $BaSO_4$ bei gleicher Behandlung unverändert bleibt, und hatte auf diese Thatsache eine Scheidung beider Basen gegründet. ROSE bemerkt, daſs die Umsetzung des $SrSO_4$ schon in kürzerer Zeit erfolgt, wenn die Sulfate mit $K_2CO_3$-Lsg. und $^1/_2K_2SO_4$-Lsg. etwa zehn Minuten lang gekocht werden. SCHWEITZER machte schon den Einwand gegen ROSE's Methode, daſs bei Ggw. von viel $SrSO_4$ auch etwas $BaSO_4$ in $BaCO_3$ übergeführt werde, während allerdings bei Ggw. von viel $BaSO_4$ alles $SrSO_4$ in $SrCO_3$ umgesetzt werde. Bei Prüfung der einzelnen Sulfate für sich zu kohlensauren Alkalien fand Vf. die ROSE'schen Angaben vollständig oder fast vollständig bestätigt; bei der Unters. von Gemengen beider Sulfate stellte es sich jedoch heraus, daſs beim Vorwalten des $BaSO_4$ ein Teil des $SrSO_4$ unzers. bleibt, während beim Vorwalten des $SrSO_4$ auch $BaSO_4$ in Carbonat umgewandelt wird. Unter Umständen können sich beide Fehler ausgleichen. Die Vers.

mit $(NH_4)_2CO_3$ sowohl wie diejenigen mit $K_2CO_3$ und $K_2SO_4$ führten zu diesem ungünstigen Resultate, so daſs Vf. seine Ansicht über die Brauchbarkeit der Rose'schen Methode dahin zusammenfaſst, daſs eine irgend zuverlässige Scheidung des Baryts vom Strontian durch Digestion der Sulfate mit $(NH_4)_2CO_3$-Lsg. oder durch Kochen mit einer Lsg. von $K_2CO_3$ und $K_2SO_4$ u. Behandlung des ausgewaschenen Nd. mit verd. HCl sich nicht ausführen läſst.

II. *Scheidung durch Kieselfluorwasserstoffsäure.* Die Scheidung des Baryts vom Strontian durch Kieselfluorwasserstoffsäure beruht bekanntlich auf der Thatsache, daſs Kieselfluorbarium wl. in W., in verd. A. noch viel weniger l. ist, während sich Kieselfluorstrontium in W. und verd. A. wesentlich leichter löst. Vf. prüfte zunächst die Reinheit der verwendeten Kieselfluorwasserstoffsäure und giebt bei Beschreibung der Verss. an, daſs sich diese Säure mit Normal-NaOH titrieren läſst. Bei Anwendung von Phenolphtaleïn oder Lackmustinktur entsprechen 3 Äq. Natron 1 Äq. Kieselfluorwasserstoff, bei Anwendung von Äthylorange aber entspricht 1 Äq. Natron 1 Äq. Kieselfluorwasserstoff. Bei Verwendung von Lackmus ist die Fl. zu erhitzen. Vf. ergänzt sodann die Kenntnis der Löslichkeit des Kieselfluorbariums und Kieselfluorstrontiums in verd. A., über welche bisher genauere Angaben fehlten. Kieselfluorbarium l. sich in W. viel leichter, als in verd. A., und in letzterem um so weniger, je stärker derselbe ist. HCl befördert die Löslichkeit in W. wie in A., Kieselfluorwasserstoffsäure hebt aber die lösende Wirk. von HCl bis zu einem gewissen Grade auf und verringert überhaupt die Löslichkeit. Unter Zusatz von etwas HCl bereitete wss. wie alkoh. Lsgg. von Kieselfluorbarium liefern daher bei Zusatz von Kieselfluſssäure Ndd. Die Löslichkeit des Kieselfluorstrontiums war noch nicht näher studiert worden. Dasselbe löst sich ziemlich leicht in k., weniger leicht in h. W. In A. löst es sich in geringerer Menge, und zwar um so schwieriger, je reicher derselbe an A. ist. HCl erhöht die Löslichkeit in W. in hohem, A. in etwas geringerem Grade, Kieselfluſssäure hebt die lösende Wirk. von HCl nicht auf. Bei Abscheidung von Ba als Kieselfluorbarium machte Vf. die Erfahrung, daſs das bei 100° getrocknete Salz nicht, wie Schweitzer angiebt, etwas zu hohe Resultate liefert infolge $SiO_2$-Gehaltes, sondern infolge $H_2O$-Gehaltes; durch Überführung in $BaSO_4$ erhält man etwas zu niedrige Resultate, wie schon Schweitzer annahm. Bei Prüfung der bisher üblichen Scheidungsmethode fand Vf. den Kieselfluorbariumniederschlag nicht unerheblich durch Sr verunreinigt, einigermaſsen richtige Resultate können aber dadurch erhalten werden, daſs die Menge des mit dem Ba ausfallenden Sr und die des gelöst bleibenden Ba sich in gewissen Fällen annähernd ausgleichen. Ebenso wie andere Cl-Metalle, z. B. $MgCl_2$, übt auch $SrCl_2$ einen hemmenden Einfluſs auf die Ausfällung von Ba durch $H_2SO_4$ aus. Man erhält erst dann alles Ba im Nd., wenn man die fünf- oder sechsfache Menge der dem Ba entsprechenden $H_2SO_4$ zusetzt.

Vf. gelangte auf Grund seiner ausführlichen kritischen Unterss. schlieſslich zu folgender kombinierten Methode, die darauf beruht, daſs man die $SrCl_2$ und $BaCl_2$ enthaltende wssr. Lsg. ohne Zusatz von A. mit Kieselfluorwasserstoffsäure fällt und den Nd. mit k. W. auswäscht. Man erhält so ein völlig Sr-freies Kieselfluorbarium oder höchstens noch geringe Spuren Sr enthaltendes Ba-Salz. Das Filtrat samt Waschwasser wird gemessen und in Form von $\frac{n}{2}H_2SO_4$ etwa die fünf- oder sechsfache Menge von $H_2SO_4$ zugesetzt, welche dem gelöst gebliebenen Kieselfluorbarium entspricht. Der Nd. enthält neben $BaSO_4$ etwas $SrSO_4$, das Filtrat ist Ba-frei. Man schmilzt den Nd. mit $Na_2CO_3$, wäscht $BaCO_3$ und $SrCO_3$ mit $NH_3$-haltigem W. aus, führt sie in neutrale Chloride über und trennt diese in der bisher üblichen Weise. Der mögliche Fehler übt bei der geringen Menge Substanz auf das Gesamtresultat einen kaum merklichen Einfluſs aus. Zur Bestimmung des Sr vereinigt man die Filtrate, fügt weiteren A. hinzu und fällt mit $H_2SO_4$. (Bei der Berechnung der

$H_2SO_4$ zur Ausfällung des Restes des Ba berechnet Vf. auf 3000 ccm Fl. 1 g Kieselfluorbarium.) Die Verss. lehrten, daſs bei Scheidung von wenig Sr von viel Ba die Resultate durchaus befriedigend, bei wenig Ba und viel Sr etwas weniger genau sind. Im letzteren Falle wiederholt man die Trennung nach Angabe. Kieselfluſssäure ist stets in mäſsigem Überschusse anzuwenden, und deshalb ist es nötig, in einem Vorversuche die ungefähre Zus. der Substanz zu ermitteln. Auf 1 g SrO, berechnet aus dem Basengemenge, beträgt die Gesamt-Fl. bei Fällungen unter Zusatz von $^1/_5$–$^1/_4$ Vol. A. 200—250 ccm, bei Fällungen aus wasr. Lsg. etwa 150 ccm. Freie Säuren sind stets vor dem Zusatze der Kieselfluſssäure zu entfernen. (ZA. **29**. 20—28 und 143—60. Wiesbaden. Lab. d. Vf's.) HEFELMANN.

**W. C. Young**, *Über die Löslichkeit von Aluminiumphosphat in Essigsäure mit besonderer Rücksicht auf die Thonerdebestimmung in Mehl, Brot etc.* (vgl. **90**. I. 835.) Vf. zeigt im Anschlusse an die bereits mitgeteilten Unterss., daſs mit steigendem Gehalte an Essigsäure die Löslichkeit des Aluminiumphosphates zunimmt, zumal wenn kalt gefällt oder der Nd. nach dem Fällen bei Kochhitze einige Stunden noch in der Kälte stehen gelassen wird. Dieselben Beobachtungen machte Vf. bei Zusatz von $NH_4Cl$, welchen das ursprüngliche und die modifizierten DUPRÉ'schen Verfahren vorschreiben. Der Wahrheit am nächsten kommen die Resultate der $Al_2O_3$-Bestimmung, wenn der Nd. sofort nach dem Kochen abfiltriert wird, obwohl dabei eine geringe Menge Calciumphosphat in den Aluminiumphosphat-Nd. geht. Zum Schlusse erwähnt Vf., daſs er in Brot mit nur 0,008% Aluminiumphosphat stets sehr starke Rk. mit Hämatoxylinpapier erhalten habe. (Anl. **15**. 83—84.) HEFELMANN.

**R. Fresenius** und **E. Hintz**, *Über die Analyse von Chromeisen.* Bei einem Chromeisen mit 61% Cr, 28% Fe und 9% chemisch gebundenem C und Graphit schlugen die Vff., da die Probe von Säuren kaum angegriffen wurde, folgenden analytischen Weg ein. 1. *Bestimmung sämtlicher Metalle wie auch der Schlacke.* 5 g Chromeisen werden in einem Porzellanschiffchen, welches in eine Röhre von schwer schmelzbarem Glase eingeschoben ist, im trockenen, luftfreien Cl-Strome andauernd erhitzt. Das Ende des Glasrohres ist rechtwinklig umgebogen und führt in ein PÉLIGOT'sches Rohr; der andere Schenkel des letzteren wird mit einer WOULF'schen Flasche verbunden und letztere wiederum mit zwei PÉLIGOT'schen Röhren. Die Vorlagen enthalten W., die WOULF'sche Flasche aber nur so viel, daſs die die Verb. zwischen dem ersten PÉLIGOT'schen Rohre und der Flasche herstellende Glasröhre nur bis fast auf die Oberfläche des W. führt. Es soll so verfahren werden, daſs nur eine geringe Menge des $Fe_2Cl_6$ in die mit W. abzukühlenden Vorlagen gelangt. Nach 3—4 Stunden läſst man erkalten, ersetzt die Vorlagen durch eine etwas W. enthaltende PÉLIGOT'sche Röhre, verdrängt Cl durch $CO_2$ und leitet reinen H durch den Apparat unter Erhitzen des Schiffchens und des $Cr_2Cl_6$-Sublimates, das unter partieller Reduktion zu $CrCl_2$ l. in W. wird. Der Schiffchenrückstand wird mit W. ausgelaugt, abfiltriert, eingeäschert, durch Glühen im O-Strome von Graphit befreit und zur Reduktion geringer Mengen $Fe_2O_3$ im H-Strome geglüht. Zuletzt wird der Rückstand, wie oben, im Cl-Strome aufgeschlossen, mit h. W. ausgewaschen, getrocknet, geglüht und als Schlacke gewogen. Die zum zweiten Chloraufschlusse dienende Röhre wird wie die des ersten im H-Strome behandelt, sodann der Inhalt beider Röhren mit W. u. einer gemessenen Menge HCl (D. 1,1) gel., und die erhaltenen Lsgg. mit dem Inhalte der Vorlagen und den Wasch-Fll. der Schlacke in einen Kolben vereinigt. Man neutralisiert den Kolbeninhalt so weit, daſs die Fl. noch 4% HCl (D. 1,1) enthält, mit $Na_2CO_3$ und behandelt zur Abscheidung von Cu, Pt, As, Sb etc. zunächst bei 70°, später in der Kälte mit $H_2S$. Im Filtrate vom $H_2S$-Nd. wird, wie bekannt, die $SiO_2$ abgeschieden. Die Hauptlsg. behandelt man zur Oxydation von $FeCl_2$ und $CrCl_2$ mit Cl, verjagt den Überschuſs des letzteren, neu-

tralisiert fast mit $Na_2CO_3$ und versetzt mit gefälltem $BaCO_3$, bis ein Teil ungelöst bleibt. Man hebert die Fl. vom Nd. ab, dekantiert mehrmals, löst den Nd. in HCl und bringt auf 1 l. Das Filtrat vom Nd. ($Cr_2(OH)_6$, $Fe_2(OH)_6$ und $BaCO_3$) enthält Mn, Ni, Co und Zn. Ni, Co und Zn werden nach Ausfällen des Ba mittels $H_2SO_4$ in schwach essigsaurer Lsg. mit $H_2S$ gefällt, im Filtrate von diesen Sulfiden Mn mit Br und $NH_3$ als Hyperoxydhydrat abgeschieden. Von der Fe und Co enthaltenden Lsg. (1 l) werden 200 ccm bis auf einen kleinen Rest eingedampft und darin Ba als $BaSO_4$ abgeschieden. Letzteres wird durch HCl gereinigt und sämtliche, vom $BaSO_4$ abfiltrierten Fll. werden vorsichtig bis auf einen geringen Rest eingedampft, mit $Na_2CO_3$ alkalisiert und dann mit 5 g einer Mischung gleicher Teile $Na_2CO_3$ und $KClO_3$ versetzt, eingedampft und geschmolzen. Man zieht die Schmelze mit h. W. aus, filtriert ab u. behandelt den Rückstand nochmals wie oben mit 4 g der Mischung. Alles $Fe_2O_3$ ist dann im Rückstande, alles Cr als $CrO_3$ in Lsg. Der Rückstand wird in HCl gel. u. mit $NH_3$, wie üblich, Fe gefällt. Der Nd. wird noch auf $Al_2O_3$ und $SiO_2$ geprüft. Die das Cr enthaltende Lsg. wird mit HCl angesäuert und mit $NH_3$ bis zur alkal. Rk. versetzt zur Abscheidung von $Al_2O_3$, Aluminiumphosphat, eines Restes $SiO_2$ und $TiO_2$. Das Filtrat wird mit HCl versetzt und, wie bekannt, mit A. reduziert, das Cr als $Cr_2(OH)_6$ gefällt etc. Der Nd. kann $P_2O_5$ enthalten, welche dann zu bestimmen und in Abzug zu bringen ist.

2. *Gesamtkohlenstoff, Phosphor und Schwefel.* 5 g Chromeisen werden, wie bei 1 angegeben, vollständig mit Cl aufgeschlossen. Im kohligen Rückstande bestimmt man, wie üblich, den Gesamt-C durch Überführung in $CO_2$ mittels $CrO_3$ und $H_2SO_4$. Der Inhalt der Vorlagen enthält allen S und P als $SO_3$ und $P_2O_5$. Man scheidet $SiO_2$ ab, fällt $SO_3$ mit $BaCl_2$ und schlägt im Filtrate vom $BaSO_4$ die $P_2O_5$ mittels Molybdänsäure nieder. Sollte das Chromeisen As enthalten, so wird die ausgewaschene $NH_4MgPO_4$ in HCl gel. und $As_2O_5$ durch $H_2S$ abgeschieden; im Filtrate wird $NH_4MgPO_4$ nach dem Konzentrieren durch $NH_3$ und etwas $NH_4NaHPO_4$ wieder ausgefällt.

3. *Graphit.* 10 g des möglichst fein zerkleinerten Chromeisens digeriert man so lange mit oft erneuerter HCl, bis endlich — nach Wochen — alles Cr und Fe gel. ist. Man wäscht schliefslich den Graphitrückstand mit W., KOH, A. und Ä. vollständig aus und behandelt ihn zur Bestimmung seines C-Gehaltes mit $CrO_3$ und $H_2SO_4$. Durch Abziehen seines Gewichtes von dem Gesamt-C ergiebt sich der chemisch gebundene C. (ZCl. **29**. 28—35. Wiesbaden. Lab. v. FRESENIUS.) HEFELM.

## Patente.

**Gesellschaft für chemische Industrie**, Basel, Schweiz. *Darstellung eines blauen Farbstoffes aus salzsaurem Nitrosodimethylanilin und dem krystallisierten Kondensationsprodukte aus Tannin und Anilin.* Wird an Stelle des im Pat. 19 580 genannten Tannins das durch Erhitzen von Tannin mit Anilin entstehende krystallisierte Kondensationsprod. in alkoh. oder essigsaurer Lsg. mit salzsaurem Nitrosodimethylanilin erwärmt, das braune Reaktionsgemisch filtriert und der Rückstand mit Sprit gewaschen, so hinterbleibt ein olivengrünes Krystallpulver, welches in W. und Alkalien völlig unl. ist. Durch Sulfieren läfst sich dieser Farbstoff in eine Sulfosäure überführen, deren Ammoniaksalz in W. mit rein blauer Farbe l. ist. Bessere Resultate als die Sulfierung, um den Farbstoff wasserlöslich zu machen, liefert die Behandlung mit Natriumdisulfit. (Pbl. **11**. 253. DRP. 50 998. 23/7. 89.)

**Farbenfabriken, vorm. F. Bayer u. Co.**, Elberfeld. *Darstellung von Benzenyl-o-amidothiophenol.* Das bisher nur auf umständlichem Wege herstellbare Benzenyl-o-amidothiophenol wird nach vorliegendem Verfahren in der Weise gewonnen, dafs

man 1 Mol. trockenes Benzylidenanilin mit zwei oder mehr Atomen Schwefel bis zum Beginn der Schwefelwasserstoffentwickelung über freiem Feuer erhitzt und nach beendeter Rk. das erhaltene Prod. der Destillation unterwirft, wobei das Benzenylamidothiophenol als schnell erstarrendes Öl übergeht. Durch Umkrystallisieren aus A. oder durch Auflösen in starker Schwefelsäure und Wiederausfällen mit W. erhält man die Verb. rein in Nadeln vom Schmelzp. 112—113°. (Pbl. **11**. 292. DRP. 51 172. 18/8. 89.)

**A. Arche**, Wien, und **E. Eisenmann**, Berlin. *Darstellung von Pikrinsäure.* Um beim Nitrieren des Phenols die Anwesenheit freier Salpetersäure, welche oxydierend auf das Phenol einwirkt, zu vermeiden, wird das Phenol zunächst durch Behandlung mit Pyroschwefelsäure bei etwa 100—110° in Phenoltrisulfosäure übergeführt, welche bei Zusammenbringen mit Natronsalpeter bei etwa 100° glatt in Pikrinsäure (Trinitrophenol) und Natriumdisulfat umgesetzt wird. (Pbl. **11**. 289. DRP. 51 321. 8/5. 89.)

**Clayton Aniline Comp.**, Limited, in Clayton bei Manchester, *Darstellung von wasserlöslichen Azofarbstoffen aus Dehydrothiotoluidinsulfosäure und Primulin.* Die Azofarbstoffe aus diazotiertem Primulin (Gemenge der Sulfosäuren des Dehydrothiotoluidins u. der sogenannten Primulinbase) mit $\beta$-Naphtol sowie die Salze derselben mit fixen Alkalien und alkalischen Erden sind in W. schwer löslich und deshalb für Färbereizwecke nicht geeignet. Dem Ammoniaksalz des Azofarbstoffes aus dem Gemisch wie aus den einzelnen Thiobasen kommen jedoch wertvolle Eigenschaften zu; dasselbe ist in W. leicht löslich u. eignet sich ganz besonders zum Druck, da beim Dämpfen Ammoniak abgespalten wird, und der Farbstoff sich auf der Faser fixiert. Die Darst. geschieht in der Weise, daſs die Farbstoffsäure (aus diazotiertem Primulin, bez. Sulfosäure des Dehydrothiotoluidins + $\beta$-Naphtol) in Form einer 10%ig. Paste mit Ammoniakflüssigkeit vertrieben wird, bis eine Probe sich klar in W. l.; oder man verwendet bei der Kombination der Diazoverb. mit Naphtol eine ammoniakalische Lsg. des letzteren. (Pbl. **11**. 316; DRP. 51 331. 10/7. 89.)

**Farbenfabriken, vorm. F. Bayer & Co.**, Elberfeld. *Darstellung von gelb- bis rotbraun und violett färbenden, direkt ziehenden Azofarbstoffen.* In den Verfahren der Patente Nr. 44 954, 46 804, 47 066, 47 067, 49 138 und 49 950 wird, an Stelle der dort verwendeten Tetrazoverbb. von Benzidin, -sulfon, Tolidin, -sulfon, Diamidodiphenoläther, Diamidostilben, p-Phenylendiamin und deren Sulfosäuren, diejenige des Diamidophenyltolyls mit den in den obigen Patentschriften aufgeführten Komponenten kombiniert. (Pbl. **11**. 292. DRP. 51 361. 28/11. 88.)

**P. Suckow & Co.**, Breslau. *Retorte zur Zersetzung flüssiger Kohlenwasserstoffe.* Um die Gasproduktion bei der Ölgaserzeugung wesentlich zu steigern, giebt der Erfinder der Vergasungsretorte die Würfelform. Nach Verss. des Erfinders soll nämlich weniger die leitende als vielmehr die strahlende Wärme es sein, welche in der Retorte die Zers. der Dämpfe und Gase bewirkt, und diese kommt angeblich am besten bei einer würfelförmigen Retorte zur Wirkung. (Pbl. **11**. 292. DRP. 50 947. 18/4. 89.)

## Notizen.

**Grosclaude**, *Anwendung der Hochofenschlacken zur Cementfabrikation.* (BHZ. **49**. 143.)

**Lürmann**, *Produktionspreis des Roheisens von Ilseder Hütte.* (BHZ. **49**. 142.)

**Patterson**, *Wertbestimmung von Eisenerzen für Bessemereisen.* (BHZ. **49**. 142.)

**H. J. Dagger**, *Fabrikation der Aluminiumlegierungen durch Elektrizität.* (Mac. [4.] **4**. I. 357—64.)

**Mehrtens**, *Über deutsches Thomasflufseisen und seine Verwendung zu Baukonstruktionen.* (BHZ. **49**. 142.)

Schluſs der Redaktion: den 27. Mai 1890.

# Chemisches Central-Blatt.

1890 Band I. No. 24. 11. Juni.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

**E. Doumer**, *Molekulares Brechungsvermögen von Salzlösungen.* Vf. will gewisse Differenzen zwischen seinen Resultaten (**90**. I. 370. 508) und denen von WALTER (**90**. I. 890) erklären. Man findet das Gesetz des molekularen Brechungsvermögens, wie es Vf. ausgesprochen, wenn man die Salzlösungen, statt sie in unter sich identischen, aber sonst beliebigen Verdünnungsgraden zu vergleichen, in Konzentrationen vergleicht, welche gleiche Moleküle enthalten. Übrigens definiert auch WALTER den Begriff des molekularen Brechungsvermögens etwas anders als Vf. (Cr. **110**. 957 bis 958. [5/5.*].) SACHSSE.

**C. T. Heycock** und **F. H. Neville**, *Molekulargewicht der Metalle in Lösungen.* (JCh. **57**. 376—93. — C. **90**. I. 894.) ARENDT.

**Gustav Schultz**, *Bericht über die Feier der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Ehren August Kekulé's.* Enthält unter anderem die Festrede A. v. BAEYER's, welcher darin die Bedeutung der KEKULÉ'schen Benzolformel bespricht und zu dem Schlusse kommt, daſs das Verhalten des Benzols teils der KEKULÉ'schen, teils der zentrischen Formel entspricht. Von hohem Interesse sind auch die Ausführungen KEKULÉ's selbst über sein Leben und über die Entstehung der Theorie. Ein Auszug ist nicht wohl möglich. (B. **23**. 1265—1312.) WAGNER.

**Berthelot** u. **André**, *Verbrennungswärme der stickstoffhaltigen Verbindungen des tierischen Körpers.* Bei den geringen Kenntnissen von der molekularen Zus. der unten folgenden N-haltigen Verbb. haben es Vff. vorgezogen, die Verbrennungswärmen nicht auf zweifelhafte Molekulargewichte, sondern auf 1 g der getrockneten Substanz (I) zu beziehen. Da aber der Wassergehalt u. demnach auch der Gehalt an anderen Elementen, je nach dem Trocknungsgrade, ziemlich schwankt, so sind weiter (II) auch die Verbrennungswärmen bezogen auf 1 g des in der verbrannten Substanz enthaltenen Kohlenstoffes angegeben. Die Benutzung der Verbrennungswärmen zur Berechnung der tierischen Wärme hängt davon ab, unter welcher Form der N ausgeschieden wird. Vff. haben demnach noch unter III das Resultat dieser Rechnung für den allgemeinsten Fall, Abscheidung des N als Harnstoff, angegeben, bezogen auf das Gewicht der Substanz, welches 1 g Kohlenstoff enthält. Die letzte Kolumne unter IV giebt endlich an, um wieviel in Prozenten der unter II genannten Werte ausgedrückt, die Verbrennungswärme nach dieser Berechnung sinkt.

| | I | II | III | IV |
|---|---|---|---|---|
| Albumin . . . . . | 5690 | 10991 | 9381 | 15 |
| Fibrin aus Blut . . . . | 5532 | 10820 | 8970 | 17 |
| Muskelfleisch (entfettet) . | 5731 | 10671 | 8841 | 17 |
| Hämoglobin . . . . . | 5915 | 10617 | 8902 | 16 |
| Caseïn . . . . . | 5629 | 11080 | 9580 | 15 |
| Osseïn . . . . . | 5414 | 10860 | 8976 | 17 |
| Chondrin . . . . . | 5346 | 10544 | 8924 | 15 |
| Vitellin . . . . . | 5784,1 | 11166 | 8596 | 14 |
| Eigelb . . . . . | 8124,2 | 12052 | 11632 | 5 |
| Vegetabil. Fibrin . . . | 5836,5 | 10807 | 9047 | 16 |

| | I | II | III | IV |
|---|---|---|---|---|
| Roher Kleber . . . . | 5994,8 | 10878 | 9338 | 14 |
| Hausenblase . . . . . | 5242 | 10800 | 8640 | 20 |
| Fibroïn . . . . . | 5097 | 10599 | 8479 | 20 |
| Wolle . . . . . | 1567,3 | 11099 | 9009 | 19 |
| Chitin . . . . . | 4655,5 | 9943 | 9043 | 9 |
| Tunicin . . . . . | 4163,2 | 9014 | 8794 | 2,4 |

Der mittlere Wert für die Eiweifssubstanzen, welche eine Rolle bei der Ernährung spielen, wie Albumin, Blutfibrin, Hämoglobin, Muskelfleisch, Caseïn, Osseïn, Vitellin, vegetabilisches Fibrin ist für 1 g Substanz 5691 cal. u. für das Gewicht dieser Substanzen, welches 1 g C enthält, 10870 cal. Der Wärmeverlust durch Elimination des N als Harnstoff erhebt sich durchschnittlich auf 16%.

Nach den Bestimmungen von BERTHELOT u. VIEILLE steigt die Verbrennungswärme des Moleküls der Kohlehydrate, welches 12 Äq. (6 At.) C enthält, auf 682 Cal., was, bezogen auf eine Substanzmenge, die 1 g C enthält, 9470 cal. ausmacht. Die Verbrennungswärmen der Fette, ebenfalls bezogen auf 1 g C in denselben, schwankt zwischen 12 000 u. 12 500 cal., da Kohlehydrate und Fette vollständig im Organismus verbrannt werden, so werden auch diese Wärmemengen vollständig verfügbar, während man bei den Eiweifssubstanzen ungefähr 16% abzuziehen hat. (Cr. **110**. 925—34. [5/5.*].) SACHSSE.

**L. Th. Reicher u. Ch. M. Van Deventer**, *Kalorisches Verhalten von Kupferchloridlösungen*. Das krystallisierte Kupferchlorid, $CuCl_2.2aq.$, ist eines der wenigen Salze, welche Wärme entwickeln, wenn sie mit viel W. eine verd. Lsg. bilden. Vff. geben über die Verdünnungswärme dieses Salzes folgende Tabelle, zum Teil nach früheren Bestimmungen von THOMSEN (TH.):

Verd. von $CuCl_2.10H_2O$ zu $CuCl_2.200H_2O$ giebt + 4,51 Cal. (TH.).
„ „ $CuCl_2.12{,}124H_2O$ zu $CuCl_2.200H_2O$ giebt + 3,87 Cal.
„ „ $CuCl_2.12{,}53H_2O$ zu $CuCl_2.200H_2O$ giebt + 3,764 Cal. (TH.).
„ „ $CuCl_2.20H_2O$ zu $CuCl_2.200H_2O$ giebt + 2,88 Cal. (TH.).
„ „ $CuCl_2.21{,}9H_2O$ zu $CuCl_2.200H_2O$ giebt + 2,533 Cal.
„ „ $CuCl_2.30H_2O$ zu $CuCl_2.200H_2O$ giebt + 2,052 Cal. (TH.)
„ „ $CuCl_2.50H_2O$ zu $CuCl_2.200H_2O$ giebt + 1,174 Cal. (TH.).
„ „ $CuCl_2.100H_2O$ zu $CuCl_2.200H_2O$ giebt + 0,458 Cal. (TH.).

Aus diesen Angaben über die Verdünnungswärme läfst sich folgende Tabelle über die Auflösungswärme von 1 Mol. $CuCl_2.2aq.$ in verschiedenen Wassermengen ableiten:

1 Gramm-Mol. $CuCl_2.2aq.$ gelöst in 8 Gramm-Mol. $H_2O$ entwickelt — 0,8 Cal.
„ „ $CuCl_2.2aq.$ gel. in 10,124 Gramm-Mol. $H_2O$ entwickelt —0,16 Cal.
„ „ $CuCl_2.2aq.$ gel. in 10,53 Gramm-Mol. $H_2O$ entwickelt —0,054 Cal.
„ „ $CuCl_2.2aq.$ gel. in 18 Gramm-Mol. $H_2O$ entwickelt +0,83 Cal.
„ „ $CuCl_2.2aq.$ gel. in 19,9 Gramm-Mol. $H_2O$ entwickelt +1,177 Cal.
„ „ $CuCl_2.2aq.$ gel. in 28 Gramm-Mol. $H_2O$ entwickelt +1,658 Cal.
„ „ $CuCl_2.2aq.$ gel. in 48 Gramm-Mol. $H_2O$ entwickelt +2,536 Cal.
„ „ $CuCl_2.2aq.$ gel. in 98 Gramm-Mol. $H_2O$ entwickelt +3,252 Cal.
„ „ $CuCl_2.2aq.$ gel. in 198 Gramm-Mol. $H_2O$ entwickelt +3,71 Cal.
„ „ $CuCl_2.2aq.$ gel. in 398 Gramm-Mol. $H_2O$ entwickelt +4,21 Cal.

(Mas. **16**. 90—94. 16/4.) SACHSSE.

**A. Gorgeu**, *Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die Sauerstoffverbindungen des Mangans* (**90**. I. 851). Bringt man bei gewöhnlicher Temperatur eine Lsg. von

Kaliumpermanganat oder von Übermangansäure in Wasserstoffsuperoxyd, das mit Schwefelsäure angesäuert ist, so entsteht Manganoxydulsulfat, und der Sauerstoff aus beiden Oxyden wird frei. Die Schwefelsäure kann ersetzt werden durch jede andere Substanz, welche fähig ist, MnO zu l., z. B. Chlorammonium. Unter dem Einflusse von nicht angesäuertem Superoxyd entfärbt sich Übermangansäure nach und nach mit Wärmeentwickelung, wobei O frei wird und sich ein Manganoxyd absetzt, dessen Zus. nach Umständen schwankend ist, z. B. $Mn_2O_7 + 3HO_2 = 2MnO_2 + 3HO + O_6$. Läfst man Wasserstoffsuperoxyd auf alkalische Permanganate wirken, so scheidet sich ein stark Alkali haltiges Mangansuperoxyd ab, welches anfangs auch eine braune Lsg. bildet, die indes keine wahre Lsg. ist, da eine einfache Filtration genügt, um sie zu zers. Bei Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf Bariumpermanganat erhält man je nachdem gelbbraune oder dunkelblaue Ndd. Letzterer besteht aus Ba-Manganat, ersterer aus einem Gemenge von Ba-Manganit und Manganat. Läfst man endlich Wasserstoffsuperoxyd langsam auf eine kalt gesättigte Lsg. von Silberpermanganat wirken, so erscheint ein brauner Nd. von Silbermanganit: $Mn_2O_7AgO + 3HO_2 = 2(MnO_2)AgO + HO + O_6$. (Cr. **110**. 958—61. [5/5.*].) Sachsse.

**G. Geisenheimer**, *Iridiumphosphorchloride.* Als Ausgangspunkt diente das Iridiumdioxydhydrat, dessen Darst. Vf. früher (**90**. I. 960) angegeben. Man erhitzt dasselbe längere Zeit auf 300° mit einem Gemenge von Phosphortri- u. -pentachlorid und erhält zwei Schichten, von welchen die untere beim Erkalten zu einer hellgelben krystallinischen M. erstarrt, während die obere aus überschüssigem Trichlorid, Pentachlorid u. einem Doppelchlorid von Phosphor und Iridium besteht. Nach Trennung beider Schichten wird die krystallinische M. aus Phosphoroxychlorid umkrystallisiert, wobei man hellgelbe Krystalle, $Ir_2P_2Cl_{15}$, erhält. Die Verb. dissociiert sich sehr leicht in der Wärme, bei 70—80° erhält man $Ir_2Cl_3.2PCl_3.PCl_5$, zwischen 120—125° entsteht $Ir_2Cl_3.3PCl_3$, bei langsamem Erhitzen auf 190° bildet sich $Ir_2Cl.3PCl_3$. Durch W. wird die Verb. $Ir_2P_2Cl_{15}$ zersetzt, und es entsteht eine Säure $2(Ir_2Cl_3).3(PO_2.3HO).3(PO_5.3HO)$, von welcher Vf. einige Salze beschreibt. Man mufs daher das Chlorid $Ir_2P_2Cl_{15}$ verdoppeln und $2Ir_2Cl_3.3PCl_3.3PCl_5$ schreiben. Das Chlorid $Ir_2Cl_3.3PCl_3$ ist am leichtesten zu erhalten. Rein und trocken ist es von k. W. kaum angreifbar, wird aber weifs. Mit h. W. erhält man die Säure $Ir_2Cl_3.3(PO_2.3HO)$. (Cr. **110**. 1004 bis 1006. [12/5.*].) Sachsse.

**Francesco Mauro**, *Ammoniumfluoroxymolybdate.* In einer früheren Abhandlung hat Vf. fünf Ammoniumfluoroxymolybdate beschrieben (**88**. 1056. 1154.) Jetzt lehrt er zwei neue kennen. Das *hexagonale Ammoniumfluoroxymolybdat*, $3MoO_2F_2.5NH_4F.H_2O$, entsteht beim Auflösen von $Mo_2F_2.2NH_4F$ oder von $MoO_2.2NH_4F$ in HF. Die sich ausscheidenden farblosen, glasglänzenden Krystalle werden an der Luft opak und sind von aufserordentlicher Kleinheit, so dafs Unterss. über Krystallform etc. kein genaues Resultat gaben. Da jedoch ein Zusammenkrystallisieren mit dem hexagonalen Ammoniumfluoroxyhypomolybdat erfolgt, so ist Isomorphie dieser beiden Salze anzunehmen. Bei 100° geht ein Teil des W. weg, bei höherer Temperatur tritt Zers. ein; l. in W., die Lsg. reagiert sauer und entwickelt beim Erhitzen HF.

Setzt man zu HF das hexagonale Ammoniumfluoroxymolybdat, so bilden sich mehr oder weniger grofse Krystalle von der Zus. $MoO_2F_2.NH_4F$. Farblos, durchsichtig, glasglänzend, spielen nach einiger Zeit ins Grünliche. Monoklin. $a:b:c = 0{,}63019:1:1{,}42549$. $\beta = 85°53'$. Genaue Messungen der Winkel etc. sind gegeben.

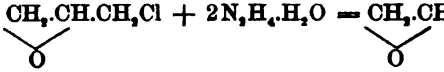
Sodann wird noch die von anderen Forschern gegebene Zus. einiger Ammoniumfluoroxymolybdate für nicht richtig erklärt und ihre Identität mit den vom Vf. dargestellten Salzen durch Vergleichung der Krystallformen etc. nachgewiesen. Näheres mufs im Originale nachgesehen werden. (Gz. **20**. 109—21. März. [Dez. 89.] Neapel.) Le Blanc.

## Organische Chemie.

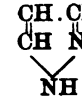
**S. Ruhemann** und **F. F. Blackman**, *Beiträge zur Kenntnis der Schleimsäure. I. Hydromuconsäure.* (JCh. **57**. 370—75. — C. **90**. I. 898.) ARENDT.

**Genvresse**, *Carbacetessigester.* Verf. hat diese Verb., welche DUISBERG (H. II. 567) erhalten hat, indem er trocknen Chlorwasserstoff auf Acetylessigäther einwirken liefs, näher untersucht. Die Substanz schm. bei 17—18° u. sd. unter 37 mm Druck bei 195—197°. Das Monobromderivat schm. bei 84°, das Monochlorderivat, erhalten durch Rk. von Sulfurylchlorid auf den Äther, schm. bei 53°. Das Trichlorderivat wird auch bei —50° nicht fest. Man erhält es, indem man den abgekühlten Äther mit Chlor sättigt. Der Äther verbindet sich mit Phenylhydrazin zu einer bei 124° schm. und bei 224—226° unter 30 mm sd. Verb. Mit Baryt behandelt, giebt der Äther A. u. eine zweibasische Säure $C_6H_8O_4$, welche isomer mit der von HANTZSCH (**84**. 168) dargestellten Homomesaconsäure ist. Erstere unterscheidet sich von der letzteren durch ihren F., welcher bei 128° statt bei 147° liegt, durch das Barytsalz, welches krystallisiert, und durch das Kupfersalz, welches l. ist. Der Äthyläther sd. bei 244—245°. wie der von HANTZSCH. Vf. hat auch das Methylcarbacetat erhalten, welches bei 76° schm. Nadeln bildet, die bei 183° unter 39 mm Druck sd. (BPar. [3.] **3**. 593.) SACHSSE.

**L. Balbiano**, *Synthese des Pyrazols.* Vf. liefs Epichlorhydrin und Hydrazinhydrat aufeinander wirken und erhielt nach



und weiter durch Abspaltung von W. und H Pyrazol:



Der Wasserstoff wird nicht frei, sondern reduziert einen Teil des Hydrazins zu Ammoniak.

*Pyrazol*, $C_3H_4N_2$, Nadeln, F. 69,5—70°, $K_{757,9}$ 186—188°, ll. in W., A. und Ä., $(C_3H_4N_2)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$, gelbrote Nadeln, verliert beim Erhitzen auf 250° HCl unter Bild. von $(C_3H_3N_2)_2PtCl_2$; $C_3H_4N_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$, gelbe Nädelchen, F. 159° bis 160°, l. in A., wl. in W. (B. **23**. 1103—8. 12/5. [14/4.] Messina. Univ.-Lab.) Wg.

**Alexandre Hébert**, *Neuer Bestandteil u. Analyse des Strohes.* Behandelt man Stroh nach der Methode von WHEELER und TOLLENS mit einer 5%ig. Sodalsg., so geht wie bei dem Holze ein Gummi in Lsg., welches, nach bekannter Methode gereinigt und dann mit Schwefelsäure behandelt, einen Zucker giebt, der sich aus A. umkrystallisieren läfst und alle Eigenschaften der Xylose hat. Derselbe krystallisiert in kleinen prismatischen Nädelchen, welche FEHLING'sche Lsg. reduzieren und bei 153—154° schm., $\alpha_D = 18{,}63°$. Das Molekulargewicht wurde nach der RAOULT'schen Gefrierpunktsmethode zu 146 gefunden, also nahe an 150, entsprechend der Formel $C_5H_{10}O_5$. Man erhält nach der Rk. von FISCHER ein in langen, seidenglänzenden, gelben Nadeln krystallisierendes Osazon, welches bei 152—155° schm. und in Ä. ll., in Aceton wl., in W. swl. ist. Bei der Destillation mit Schwefelsäure entsteht aus der Strohxylose Furfurol. (Die Darstellung von Xylose aus Stroh wurde schon von TOLLENS mitgeteilt [**90**. I. 469], was Vf. auch richtig angiebt.)

Die bisherigen Strohanalysen sind unvollständig, weil sie die im Stroh vorhandene Vasculose nicht berücksichtigen, Vf. schlägt daher das folgende Verfahren ein. Man bringt 2 g des mit Ä. entfetteten und mit W. erschöpften Strohes mit einer 10%ig. Natronlsg. in eine Röhre und erhitzt nach dem Zuschmelzen 3 Stunden auf

120°, dann wird mit W. verd. u. filtriert, wobei die Cellulose auf dem Filter bleibt und mit Berücksichtigung ihres nicht unbedeutenden Aschegehaltes gewogen werden kann. Die von der Cellulose getrennte Fl. wird genau mit HCl neutralisiert u. eingedampft. Der Rückstand, mit W. aufgenommen, hinterläßt die Vasculose, die ebenfalls gewogen und verascht wird. Die Differenz zwischen der Summe aller Bestandteile (die obengenannten nebst Fett, N-haltige etc.) wird als Gummi angesehen. Als Beispiel giebt Vf. die Analyse eines Weizenstrohes:

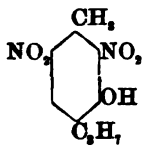
| | | | |
|---|---|---|---|
| Wasser . . . . . | 10,40 | Cellulose . . . . . | 33,60 |
| N-haltige . . . . . | 2,42 | Vasculose . . . . . | 24,00 |
| Fett etc. . . . . | 1,18 | Gummi . . . . . | 19,71 |
| In W. l. Substanzen . . . | 3,37 | Asche . . . . . | 6,34 |

(Cr. **110**. 969—72. [5/5.*].) SACHSSE.

**R. Lepetit**, *Über die Einwirkung von Jodstickstoff auf einige Verbindungen.* Zu einer Lsg. von Jod in KJ wurde ein Überschuſs von konz. $NH_3$ gesetzt und *Phenol* hinzugefügt. Es wurde ein krystallisierter Körper A gewonnen, der durch Filtration von der Lsg. B getrennt wurde; ll. in A., Ä., $Na_2CO_3$ und $K_2CO_3$. Farblose, nadelförmige Krystalle aus sd. verd. A.; F. 154—155°. Konz. $HNO_3$ u. $H_2SO_4$ scheiden Jod aus. A ist wahrscheinlich identisch mit dem von LAUTEMANN (A. **120**. 307) erhaltenen *Trijodphenol*, F. 156°. B scheint ein Gemisch verschiedener Körper, besonders von Di- und Monojodphenolen zu sein.

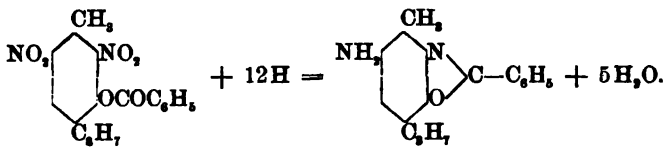
In der beim Phenol angegebenen Weise wurde Jodstickstoff auch mit *β*- und *α*-*Naphtol* zusammengebracht. Im ersten Falle entsteht ein *Monojod-β-naphtol*, das identisch ist mit dem von MELDOLA (JCh. **47**. 525) beschriebenen o-Jodnaphtol; im zweiten Falle ein nicht näher untersuchtes Produkt, das unl. in A., Essigsäure, Ä., Chlf., Alk. und Mineralsäuren, und l. in Anilin ist. Jodstickstoff wirkt ferner auf Salicylsäure, Acetessigäther etc. ein. Kein Reaktionsprod. ist charakterisiert worden. (Gz. **20**. 104—8. Febr. [Dez. 89.] Susa.) LE BLANC.

**G. Mazzara**, *Über die Konstitution von Thymol- und Cymolderivaten.* In einer früheren Arbeit (**89**. II. 745) ist die Konstitution des Dinitrothymols festgestellt worden:



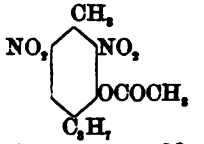
Da dieselbe mit den von SCHNITER (B. **20**. 1316; C. **87**. 830) für die Halogenderivate des Thymochinons gegebenen Formeln in Widerspruch steht, schien es wünschenswert, dieselbe durch weitere Verss. zu stützen. $NO_2$ befindet sich zu OH in der o-Stellung, es müſste demnach das Benzoylderivat durch Reduktion in das Benzenylamidoderivat übergehen.

Das *Benzoyldinitrothymol* wurde durch Behandeln von Dinitrothymol mit Benzoylchlorid erhalten. Rhomboëdrische Blättchen von zitronengelber Farbe aus A. F. 127° bis 128°, l. in PAe. und Bzl. Durch Erwärmen mit Zinn und rauchender HCl entsteht in fast theoretischer Ausbeute das *Amidobenzamidothymol:*



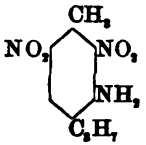
Rhomboëdrische Prismen aus Petroleumäther, F. 106—108°. $C_{17}H_{19}N_3O.HCl$—.— $PtCl_4\,2(C_{17}H_{19}N_3O.HCl)_2$. — *Benzoylamidobenzamidothymol*, $C_{17}H_{17}N_3OCOC_6H_5$. Unbeständige, weiſse, seidenglänzende Nädelchen, F. 174—175°.

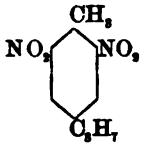
Acetylchlorid und Dinitrothymol geben Acetyldinitrothymol:

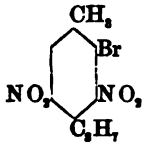


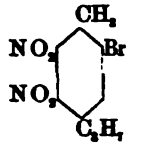
Glänzende, prismatische, zitronengelbe Flitter, F. 85°, l. in Petroleumäther, Chlf. und Ä.

Durch Behandeln von *Dinitroamidocymol* (I) mit A., der Äthylnitrit enthält, ist ein Prod. erhalten worden, das mit dem von KRAUT (A. **92**. 70) dargestellten Dinitrocymol (II) identisch ist, F. 54° (**89**. II. 41.):

I 

II 

III 

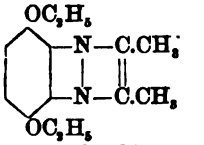
IV 

Diese Stellung der Nitrogruppen wird auch durch die Arbeit von ERRERA (Gz. **19**. 533) wahrscheinlich gemacht.

FILETO und CROSA haben durch Einw. von $HNO_3$ auf Bromcymol zwei Dinitrobromcymole erhalten, ein festes vom F. 95° und ein flüssiges. · Dem festen, das sich durch längeres Kochen mit NaOH (D. 1,15) nicht zers., kommt wohl Formel III, dem flüssigen, das weniger widerstandsfähig ist und in $NH_3$ und eine Säure von roter Farbe zerlegt wird, Formel IV zu. (Gz. **20**. 140—49. März. [Jan.] Univ.-Lab. Parma.) LE BLANC.

**R. Nietzki** und **F. Rechberg**, *Über Diamidohydrochinonäther und Dioxychinonäther*. NIETZKI hat früher aus Diäthylhydrochinon zwei Dinitroprodd. gewonnen (H. II. 609), aus welchen Diamidoverbb. entstanden, deren verschiedene Löslichkeit in A., Eg. und Essigester zur Trennung diente. Die leichter l. ist als $\alpha$-Verb. bezeichnet und schon früher als o-Diamin erkannt, in der schwerer löslichen $\beta$-Verb. stehen die Amidogruppen in p-Stellung, da sie in p-Dioxychinondiäthyläther umgewandelt werden kann.

Ganz rein wurde die $\alpha$-Verb. nicht erhalten, die o-Stellung der Amidogruppen wurde noch weiter durch Bild. des Diäthoxyldimethylchinoxalins:



(aus Diacetyl) bewiesen, gelbe Nadeln aus h. W., F. 127°. Auch mit Benzil und Phenanthrenchinon entstanden Chinoxaline, $C_{24}H_{22}N_2O_2$, gelbe Nadeln aus h. A., F. 163°, bez. $C_{24}H_{20}N_2O_2$, grünlichgelbe Nadeln aus Eg., F. 260°.

*$\beta$-Diamidodiäthylhydrochinon* wird durch $FeCl_3$ in Diamidodiäthylhydrochinon verwandelt, dasselbe geht durch $SnCl_2$ und HCl in *Diäthyltetroxybenzol*, $C_{10}H_{14}O_4$, über, Nadeln aus h. W., F. 138°, Diacetat, $C_{10}H_{12}O_4(C_2H_3O)_2$, Blättchen, F. 148°. Weiter wurde dargestellt: *Teträthyltetroxybenzol*, $C_{14}H_{22}O_4$, Blättchen, F. 143°, und Dioxim des Diäthyldioxychinons, $(C_2H_5O)_2C_6H_2(NOH)_2$, indifferent, F. oberhalb 300°.

*Dinitrodimethylhydrochinon*, nach HABERMANN (H. II. 609) dargestellt, besteht aus zwei Isomeren, welche durch Krystallisation aus Essigester getrennt werden. Das weniger lösl., F. 202°, bildet sich beim Nitrieren in der Kälte vorzugsweise, F. des leichter lösl. 177°. Beide geben ein Diamin, ersteres eine p-, letzteres eine o-Verb. Das p-Diamin geht durch $FeCl_3$ glatt in Dimethyldioxychinon über, welches mit dem aus Dioxychinonsilber und Jodmethyl erhaltenen identisch ist. Dies ist insofern von Interesse, als es beweist, daſs im Dioxychinon Hydroxylgruppen präformiert sind. Das entsprechende *Dimethyldioxyhydrochinon*, $C_6H_2(OH)_2(OCH_3)_2$, bildet bei 166° schm. Blättchen. (B. **23**. 1211—17. 12/4. [28/4.] Basel. Univ.-Lab.) WAGNER.

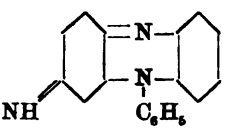
**O. Rebuffat**, *Erwiderung.* Vor zwei Jahren (**87**. 1290) hat Vf. eine Methode beschrieben, Phenylglykokoll darzustellen. Neuerdings hat nun HAUSDÖRFER (B. **22**. 1795) angegeben, dafs diese Methode keine guten Ausbeuten liefere, und eine neue vorgeschlagen. Vf. sucht seine Methode zu retten. (Gz. **20**. 122—23. März.) LE BL.

**Siro Grimaldi**, *Über das Nonylmethylphenylhydrazon.* Aus der Handelsessenz von **Ruta** graveolens L. wurde nach der Methode von HALLWACHS (A. **113**. 108) das Methylnonylketon dargestellt, K. 225—226°. Mischt man dasselbe mit Phenylhydrazin in äquimolekularen Mengen, so bekommt man als Reduktionsprod. das *Nonylmethylphenylhydrazon*:

$$\begin{matrix} C_9H_{19} \\ CO \\ CH_3 \end{matrix} + C_6H_5NH.NH_2 = H_2O + \begin{matrix} C_9H_{19} \\ C{=}N{-}NH.C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}.$$

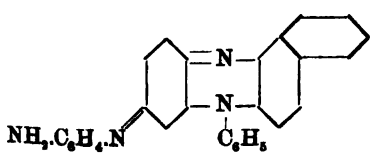
Dicke, ölige, neutrale Fl. von orangegelber Farbe und angenehmem, aromatischem Geruche. D. 0,94475. Erstarrt bei —5° noch nicht. Unl. in W., l. in A., Ä., $CS_2$, Chlf., Bzl., Lg., Dimethylketon und in einigen gemischten und zusammengesetzten Äthern, die es gelblich färbt. Verharzt an der Luft, reduziert FEHLING'sche Lsg. selbst in der Wärme nicht. (Gz. **20**. 96—98. Febr. [Nov. 89.] Univ.-Labor. Siena.) LE BLANC.

**Otto Fischer** und **Eduard Hepp**, *Zur Kenntnis der Induline.* Dem Rosindulin (**90**. I. 997), dem einfachsten Indulin der Naphtalinreihe, entspricht ein Indulin der Benzolreihe $C_{18}H_{15}N_3$ folgender Konstitution:



Vor kurzem wurde den Höchster Farbwerken ein bei der Amidoazobenzolschmelze entstehendes, wasserlösliches blauviolettes Indulin $C_{24}H_{18}N_4$ patentiert (DRP. Nr. 50534), welches Vff. ebenfalls beim Erhitzen (160°) von Amidoazobenzol (160 g) mit Anilin (400 g) und salzsaurem Anilin (320°) neben dem leichter l. neuen Indulin, $C_{18}H_{13}N_3$ (F. 135°, grünschillernde Nadeln aus Bzl., fuchsinrot, l. in Ä., Bzl. u. A., rotviolett in Essigsäure, blauviolett in konz. Schwefelsäure) erhielten. Das in w. W. ll. salzsaure, schwefelsaure u. salpetersaure Salz des letzteren färbt die Faser rotviolett; durch konz. Salzsäure (150°) entsteht unter Abspaltung von Ammoniak ein neuer Farbstoff, wahrscheinlich $C_{18}H_{12}N_2O$ (Lsgg. rotstichiger als die des Indulins, Base mit braunroter Fluoreszenz). Das bei der Amidoazobenzolschmelze auftretende p-Phenylendiamin wird zur Bildung der blauen Induline mit verbraucht, u. bewirkt ein Zusatz von p-Phenylendiamin eine Herabsetzung der Reaktionstemperatur u. ein rascheres Blauwerden der Schmelze.

Unter Indulinbildung reagieren mit p-Phenylendiamin beim Erhitzen (150—170°) in alkoh. Lsg. Azophenin, Anilidochinonanilid, Anilidonaphtochinonanil, Benzolazo-$\alpha$-naphtylamin etc. und wirkt das p-Phenylendiamin, wie Vff. bei dem Phenylrosindulin nachwiesen, auf die Induline so ein, dafs die Anilgruppe durch die Gruppe $NC_6H_4.NH_2$ ersetzt wird, wobei die Nuance nach Blau hingezogen u. das Molekül basischer wird. Sehr wahrscheinlich findet bei der Einw. des Diamins auf die Benzolinduline ein analoger Vorgang statt. Das aus Phenylrosindulin mittels p-Phenylendiamin gewonnene *Amidophenylrosindulin:*



(F. 247°, dunkle, bronzeglänzende Nadeln aus A., mattviolett, l. in A.), wird durch Salzsäure (180°) glatt in p-Phenylendiamin und Rosindon (a. a. O.) gespalten. (B. **23**. 838—41. 14/4. [14/3.] Erlangen u. Biebrich am Rhein.) WACHTER.

**R. Meldola**, *Die Bildung von Triazinderivaten.* (JCh. **57**. 329—31. — C. **90**. I. 904.) ARENDT.

**A. Oglialoro**, *Synthese der Benzyliden-Zimmtsäure.* Durch Einw. von Benzaldehyd auf hydrozimmtsaures Natrium bei Ggw. von Essigsäureanhydrid entsteht die *Benzyliden-Zimmtsäure* (H. **2**. 941). Weifse Krystalle, F. 158°, nach Auskochen mit PAe. u. Umkrystallisieren aus sd. absol. A. Der Säure kommt eine der folgenden drei Formeln zu:

$$C_6H_5-CH_2-\underset{\underset{CH.C_6H_5}{\|}}{C}-COOH \qquad C_6H_5-\underset{\underset{CH.C_6H_5}{\|}}{C}-CH_2-COOH \qquad C_6H_5-\underset{\underset{CH.C_6H_5}{\diagdown\diagup}}{CH}-CH-COOH$$

Die erste Formel ist die wahrscheinlichste. (Gz. **20**. 162—64. März. [Dez. 89.] Univ.-Lab. Neapel.) LE BLANC.

**G. Ciamician** und **P. Silber**, *Über das Safrol.* Wie EYKMAN (**90**. I. 901) ist es auch den Vff. gelungen, durch alkoh. KHO Safrol und Eugenol (s. d. folg. Ref.) in Isomere zu verwandeln. Das *Isosafrol*, $C_{10}H_{10}O_2$, ist noch bei 18° fl., mischbar mit A., Ä., Eg., Bzl., unl. in W. oder Alkali, bei der Oxydation mit $CrO_3$ entsteht Piperonal, mit $KMnO_4$ neben einer Ketonsäure die Piperonylsäure. Erstere, $C_8H_6O_4$, hellgelbe Nadeln aus W., F. 148—149°, ll. in W., h. Bzl., Ä., A., Eg., $C_8H_5AgO_4$, Nadeln aus h. W., ist wahrscheinlich *Dioxymethylenphenylglyoxylsäure (Piperonylketonsäure)*, $C_6H_3\left(<\!\!\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}\!\!>CH_2\right)CO:COOH$. Bei der Reduktion entsteht aus Isosafrol *Dihydrosafrol*, $C_6H_3(O_2CH_2)C_3H_7$, F. 228°, und *Propylphenol*, und zwar die m-Verb. (H. II. 492), da bei Oxydation des Methyläthers m-Methoxybenzoësäure entsteht. Brom bildet *Tribromisosafrol*, $C_{10}BrH_9O_2Br_2$, Nadeln aus sd. PAe., F. 109—110°, ll. in Chlf., Bzl. und h. PAe. (B. **23**. 1159—64. 12/5. [26/4.] Bologna. Univ.-Lab.) Wg.

**G. Ciamician** und **P. Silber**, *Über das Eugenol* (s. vor. Ref.). Methyleugenol wurde durch alkoh. Kali in *Isomethyleugenol* verwandelt, fl., K. 263°, l. in kons. $H_2SO_4$ mit gelbroter Farbe. Bei seiner Oxydation entsteht durch $CrO_3$ Methylvanillin und Veratrumsäure, durch $KMnO_4$ Veratrumsäure und eine noch näher zu untersuchende Ketonsäure, $C_{10}H_{10}O_5$, Nadeln aus h. W., F. 137°, l. in h. W., Bzl., A., Ä. und Eg., wahrscheinlich *Dimethoxyphenylglyoxylsäure*, $C_6H_3(OCH_3)_2CO.COOH$. Mit Na und A. bildet das Isomethyleugenol *Dihydromethyleugenol*, $C_6H_3(OCH_3)_2C_3H_7$, K. 246°, mit Br *Isomethyleugenoldibromid*, $C_{11}H_{14}Br_2O_2$, F. 101—102°, unl. in W., l. in Ä., Chlf., PAe., Bzl. (B. **23**. 1164—67. 12/5. [26/4.] Bologna. Univ.-Lab.) Wg.

**O. Rebuffat**, *Über die Perkin'sche Reaktion.* FITTIG war bei seinen Arbeiten über die Phenyloxypyvalinsäure zu der Überzeugung gelangt, dafs die PERKIN'sche Reaktion in der Weise vor sich gehe, dafs die Abspaltung von $H_2O$ ein sekundärer Vorgang wäre, und das Essigsäureanhydrid an der Rk. nicht Teil nähme (A. **216** 115; **227**. 61). Vf. sucht nun nachzuweisen, dafs das Essigsäureanhydrid an der Rk. sich wohl beteilige. Beim Mischen von phenylessigsaurem Natrium mit Zimmtaldehyd und Essigsäureanhydrid entsteht ein bei 84—85° schm. Körper, farblos, perlmutterglänzend, ll. in A., von der Formel $C_{18}H_{14}O_4=C_6H_5-CH=CH-CH(OC_2H_3O)_2$, der also durch direkte Vereinigung von Essigsäureanhydrid mit Zimmtaldehyd entstanden zu sein scheint. Ferner ist wahrscheinlich gemacht worden, dafs in diesem Falle der weitere Verlauf der PERKIN'schen Rk. folgender ist, wenn auch vorläufig noch keins der dabei auftretenden Zwischenprodukte charakterisiert werden konnte:

$$X-CH(OC_2H_3O)_2 + CH_2X-COONa =$$
$$X-CH(OC_2H_3O)-CHX-COOH + C_2H_3O_2Na =$$
$$X-CH=CX-COOH + C_2H_3O_2Na + C_2H_4O_2.$$

(Gz. **20**. 158—62. März. [Jan.] Neapel.) LE BLANC.

OF CALIFORNIA

**O. Rebuffat**, *Derivate des Diphenyldiäthylens.* In Gz. **15**. 105 (1885) hatte Vf. eine kurze Notiz über eine Synthese der Cinnamenylphenylakrylsäure und des Diphenyläthylens veröffentlicht. Letztere Substanz wird jetzt genauer beschrieben und einige Bromadditionsprodukte werden kennen gelehrt.

Das *Diphenyldiäthylen* krystallisiert aus A. in prachtvoll perlmutterglänzenden, farblosen Blättchen. F. 147—148°. K. ca. 250° unzersetzt, wl. in Ä., etwas löslicher in $CS_2$ und sll. in A. Es entsteht bei der Destillation der Cinnamenylphenylakryls.:

$$C_6H_5.CH:CH—CH:C(C_6H_5)COOH = CO_2 + C_6H_5—CH:CH—CH:CH—C_6H_5.$$

Läfst man Brom im Überschusse auf die äther. Lsg. einwirken, so bildet sich aufser einer zwischen 245—250° sd. öligen Fl. *Tetrabromdiphenyldiäthylen*, $C_6H_5.CHBr—CHBr—CHBr.CHBr.C_6H_5$, weifse Schuppen, licht- und luftbeständig, F. 230°. Setzt man jedoch nur die für 2 Atome berechnete Menge Brom hinzu, so fällt das *Dibromdiphenyldiäthylen*, $C_6H_5.CHBr—CHBr.CH:CH.C_6H_5$, aus; farblose, zu Haufen vereinigte Nädelchen, ll. in verschiedenen Lösungsmitteln. Es ist nur eine Dibromverb. möglich.

Die Addition der ersten beiden Br-Atome geht viel glatter von statten, als die der beiden letzten. Bedient man sich statt der ätherischen einer $CS_2$-Lsg., so entsteht noch ein bei 198° schmelzender Körper, der nicht näher untersucht worden ist. (Gz. **20**. 154—57. März. [Jan.] Neapel.) LE BLANC.

**R. Meldola** und **F. Hughes**, *Die Bildung von Indenderivaten aus Dibrom-α-naphtol.* (JCh. **57**. 393—404. — C. **90**. I. 942.) ARENDT.

**P. Cazeneuve**, *Amethylcamphophenolsulfon.* Vf. berichtet näher über das durch Einw. von Schwefelsäure auf Monochlorcampher entstehende Produkt (**90**. I. 863), welches er *Amethylcamphophenolsulfon* nennt, und welches sich nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{15}ClO + H_2SO_4 = C_9H_{13}(SO_2)(OH)_2O + CH_3Cl$$

bildet. Das aufgefangene Chlormethyl sowie die Elementaranalyse lassen über die Formel keinen Zweifel. Das Prod. bildet prachtvolle, weifse Täfelchen, die sich dem Cholesterin ähnlich fettig anfühlen, l. in W., wl. in A., unl. in Bzl., Ä., Chlf. und Schwefelkohlenstoff. Die Substanz schmilzt nicht, hat kein Rotationsvermögen, ist gegen Lackmus u. Orange III neutral, zers. nicht Carbonate u. hat Phenolfunktion. Eisenchlorid wird prachtvoll blau gefärbt, Säuren u. Alkalien zerstören die Färbung. Nach einer Bestimmung von VIGNON wurden mit 1 Mol. Kali 7 Cal. entwickelt, mit einem zweiten Molekül Kali entwickelt sich keine Wärme mehr, obwohl ein zweites alkoh. OH vorhanden ist, welches nur dem eines sekundären A. entsprechen kann. Mit Baryt entsteht ein Nd. $C_9H_{13}(SO_2).O_2Ba.O$, mit Kalkwasser Quecksilber-, Zink- u. Kupfersalzen erfolgt kein Nd., auch nicht mit Stärkelsg. und Lgg. von Gelatine, Albumin oder Brechweinstein. Bleisalze und viele Alkaloide werden gefällt, Goldchlorid und ammoniakalische Silberlsg. werden reduziert, nicht Platinchlorid. Mit schm. Kali verliert die Substanz erst bei 300° Schwefel u. liefert einen Phenolkörper, welcher Eisenchlorid rotviolett färbt.

Essigsäureanhydrid giebt beim Kochen rasch einen Monoacetyläther mit 2 Mol. Krystallwasser: $C_9H_{13}(SO_2)(OH)(OC_2H_3O)O.2H_2O$, ll. in A. und W., ohne Färbung mit Eisenchlorid, oder Fällung mit Baryt, durch Alkalien leicht verseifbar. Läfst man auf die Substanz Essigsäureanhydrid und Natriumacetat eine Stunde in der Siedehitze wirken, so erhält man den Diacetyläther $C_9H_{13}(SO_2).(OC_2H_3O)_2.O$. Phenylhydrazin reagiert nach längerem Erhitzen im Wasserbade und liefert eine schwer zu reinigende flüssige Verb., zum Beweise, dafs das Aceton-CO des Camphers sich erhalten hat. In rauchender Salpetersäure l. sich die Verb. ohne Gasentwickelung auf, durch Fällen mit W. und Umkrystallisieren aus A. erhält man schöne gelbe Nadeln eines Tetranitroderivats, $C_9H_9(NO_2)_2.SO_2.OH.ONO_2.O$. Diese Verb. schm. bei 87° u.

destilliert unter teilweiser Zers. über 200°. Wirft man etwas davon in einen glühenden Tiegel, so erfolgt Explosion. Die Verb. ist eine Säure und bildet krystallisierbare, gelborange gefärbte Salze, welche sämtlich l. sind. Diese sowie die freie Säure sind für Wolle und Seide ausgezeichnete Farbstoffe. (Cr. **110**. 961—64. [5/5.].)

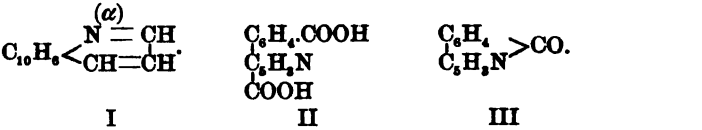
SACHSSE.

**Eugen Bamberger** und **F. Lengfeld**, *Zur Charakteristik des Hydrierungsprozesses.* Zur weiteren Stütze des **90**. I. 823 mitgeteilten, besonders als Beweis dafür, daſs bei Hydrierung von Naphtalinderivaten der nicht hydrierte Kern Benzolfunktion übernimmt, berichten Vff. über das Verhalten des *ar-α-Tetrahydronaphtols*, welches Phenolcharakter besitzt. Dasselbe wird durch verd. $H_2SO_4$ (1 : 1) nicht ätherifiziert, ebenso wenig durch HCl und A. im Rohr. Entsprechend verhält sich ar-β-Tetrahydronaphtol. Das *ar-α-Tetrahydronaphtochinon*, durch Oxydation von ar-Tetrahydro-α-naphtylamin mit $Na_2Cr_2O_7$ erhalten, $C_{10}H_{10}O_2$, F. 55,5°, ähnelt ganz dem Benzochinon, das durch schweflige Säure daraus gebildete *ar-α-Tetrahydronaphthydrochinon*, $C_{10}H_{12}O_2$, Prismen aus W., F. 172—172,5°, ll. in org. Fl. bis auf Lg., ist dem gewöhnlichen Hydrochinon sehr ähnlich.

*Naphtylamine und Aniline* unterscheiden sich durch ihr Verhalten gegen *ätherisches Äthylnitrit*; Aniline scheinen darauf nicht zu wirken, Naphtylamine geben bei mehrtägiger Einwirkung in der Kälte Farbstoffe. Dies Verhalten wurde zunächst bei α- und β-Naphtylamin, 1,5-Naphtylendiamin, Anilin, o- u. p-Toluidin, 1,2,3-Xylidin, ψ-Cumidin festgestellt und dann gefunden, daſs ar-Tetrahydro-α-naphtylamin u. ar-1,5-Tetrahydronaphtylendiamin keine Farbstoffbildung zeigen, also Anilincharakter haben. (B. **23**. 1124—37. 12/5. [9/4.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.)

WAGNER.

**O. Döbner** u. **J. Peters**, *Über Carbonsäuren des α- und β-Phenylenpyridinketons als Oxydationsprodukte von Naphtochinolinderivaten.* α-Phenylenpyridinketon, ist zuerst aus α-Naphtochinolin I erhalten, welches durch Oxydation mit $KMnO_4$ α-Phenylpyridindicarbonsäure II liefert, welche beim Erhitzen mit CaO teils in α-Phenylpyridin, teils in α-Phenylpyridinketon III übergeht (H. III. 827).



I II III

Analog haben DÖBNER u. KUNTZE aus α-α'-Diphenylpyridintricarbonsäure die α'-Phenyl-α-phenylenpyridinketon erhalten (**89**. I. 104). Vff. beschreiben jetzt die Derivv., welche aus α-Cinnamenylnaphtocinchoninsäuren, , entstehen. Diese Säuren werden analog der α-Cinnamenylcinchoninsäure durch Einwirkung von Zimmtaldehyd und Brenztraubensäure auf die Naphtylamine dargestellt (vgl. **90**. I. 41).

*α-Cinnamenyl-α-naphtocinchoninsäure*, $C_{29}H_{18}NO_2$, citronengelbe Nadeln aus Eg., F. 256° u. Zers., kl. in W., swl. in Ä., Chlf., Bzl., PAe., besser in A., Aceton u. Eg., $(C_{29}H_{14}NO_2)_2Br + 2H_2O$, hellgelber Nd.; $(C_{29}H_{14}NO_2)_2Cu + H_2O$, grüngelber Nd.; $C_{29}H_{14}NO_2Ag$, gelblicher Nd.; *α-Cinnamenyl-α-naphtochinolin*, $C_{21}H_{15}N$, durch Destillation der Säure für sich oder mit Natronkalk, hellgelbe Nadeln aus Ä.-A. oder Bzl.-A., F. 104°, unl. in W., ll. in Ä., Bzl., wl. in A., diese Lsgg. zeigen schwach blaue, die in konz. $H_2SO_4$ oder Eg. grüne Fluoreszenz, $C_{21}H_{15}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$, goldgelbe Nadeln aus h. A. oder Bzl., F. 230°; $(C_{21}H_{15}N)_2H_2Cr_2O_7$, orangerote Prismen aus h. Eg., kl. in W.; $(C_{21}H_{15}N)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$, orangegelber Nd., wl. in A. u. W. Die Oxydation der Cinnamenylnaphtocinchoninsäure durch $KMnO_4$ verläuft in

der Kälte u. Wärme verschieden. In der Kälte entsteht *α-Naphtochinolin-α-p-dicarbonsäure*, $C_{15}H_9NO_4$, grünl. gelbe Nadeln aus A., F. 278° u. Zers., unl. in k., wl. in h. W., Ä., k. A., Bzl., PAe., l. in h. A., Aceton, Eg., Amyl-A., $C_{15}H_7NO_4Ag_2$, weißer Nd., $(C_{15}H_7NO_4)Cu + 2H_2O$, schmutzig grüner Nd., beim Destillieren der Säure entsteht α-Naphtochinolin (H. III. 841). Oxydiert man mit warmer $KMnO_4$-Lsg., so geht sowohl diese Säure als auch die α-Cinnamenylnaphtocinchoninsäure, aus welcher sie entsteht, in *α-Phenylenpyridinketondicarbonsäure* über, $C_{14}H_7NO_5$, gelbe Nadeln aus h. W., F. 264°, wl. in k. W., Ä., A., Bzl., Chlf., PAe., l. in h. W., Aceton, Eg., $C_{14}H_5NO_5Ag_2$, gelblicher Nd. Bei der Destillation entsteht α-Phenylenpyridinketon (H. III. 841).

Ganz analog verlaufen die Rkk. in der β-Naphtalinreihe. *α-Cinnamenyl-β-naphtocinchoninsäure*, $C_{22}H_{15}NO_2$, citrongelbe Nadeln aus A., F, 305°, nl. in W., Ä., k. A., Chlf., Bzl., PAe., wl. in Aceton, Eg., w. A., $C_{22}H_{14}NO_2Ag$, flockiger Nd.; *α-Cinnamenyl-β-naphtochinolin*, $C_{21}H_{15}N$, Nadeln aus Ä.-A., F. 175°, nl. in W., wl. in A., Aceton, ll. in Eg., $(C_{12}H_{15}N)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$, orangegelbe Blättchen; $(C_{12}H_{15}N)_2H_2Cr_2O_7$, gelbe Nadeln aus Eg.; $C_{21}H_{15}N.C_6H_3(NO_2)_3OH$, wl. in Ä., goldgelbe Nadeln, F. 254° aus A. oder Bzl.; *β-Naphtochinolin-α-γ-dicarbonsäure*, $C_{15}H_9NO_4$, hellgelbe Nadeln aus A., F. 288°, wl. in Ä., k. A., Bzl., PAe., Chlf., l. in Eg. u. h. A., $C_{15}H_7NO_4Br + 2H_2O$, flockiger Nd., $C_{15}H_7NO_4Ag_2$, weißer, wl. Nd.; *β-Phenylenpyridinketondicarbonsäure*, $C_{14}H_7NO_5$, citrongelbe Nadeln aus h. W. oder h. A., F. 284°, wl. in k. W. u. k. A., Ä., Bzl., Chlf., PAe., ll. in Aceton, Amylalkohol, Eg., $C_{14}H_5NO_5Ag_2$, kl. in W.; *β-Phenylenpyridinketon*, $C_{12}H_7NO$, Nadeln aus h. W., F. 128—129°, wl. in k. W., ll. in h. W.; $(C_{12}H_7NO).H_2PtCl_6 + 2H_2O$, orangegelbe Nadeln.

Allen diesen Verbb. kommt phenanthrenartige, nicht anthracenartige Struktur zu. (B. **23**. 1228—42. 12/5. [15/4.] Halle. Univ.-Lab.) WAGNER.

**Eug. Bamberger** u. **F. Lengfeld**, *Neue Reduktionsprodukte des Chinolins*. Zur Prüfung der **90**. I. 823 ausgesprochenen Anschauungen über die Konstitution des Chinolins haben die Vff. Chinolin energisch reduziert u. dabei Deka- u. Hexahydrochinolin, ein wahrscheinlich polymeres Hydrochinolin u. einen KW-stoff — vielleicht Propylhexamethylen — erhalten. Die Eigenschaften des Dekahydrürs waren die erwarteten, d. h. die eines gesättigten sekundären Amins der Fettreihe. Reduziert wurde Tetrahydrochinolinchlorhydrat mit 16 g JH (D. 1,9) u. 13,4 g rotem P durch Erhitzen auf 230° u. zwar in böhmischen Glasröhren, zwischen 200 u. 230° wird die Temperatur nach ca. 4 Stunden um 5° gesteigert und bei 230° noch 3—4 Stunden erhitzt. So erhält man 55% reine Dekabase und 8% reine Hexabase, beides auf Tetrahydrochinolin berechnet. Das Reaktionsprod. wird mit Wasserdampf destilliert, durch Ausäthern des salzsauren Destillats der KW-stoff entfernt, die Basen durch Alkali abgeschieden, ausgeäthert und die Basen durch verd. Essigsäure getrennt, in welcher nur die Dekabase l. ist.

*Dekahydrochinolin*, $C_9H_{17}N$, Prismen aus h. Lg., F. 48,2—48,5°, $K_{714}$. 204° (i. D.), riecht coniinartig, sehr leicht flüchtig (schon mit Ätherdampf), $C_9H_{17}N.HCl$, all. in A. u. W., rhombische Tafeln, annähernd 0,76 : 1 : 1,45 (HAUSHOFER), F. 275,5—276°; $C_9H_{17}N,HAuCl_4$, goldgelbe Nadeln, wl. in W., l. in A., Chlf., unl. in Bzl., Lg., F. 96°; $(C_9H_{17}N)_2H_2PtCl_6$, orangegelbe Prismen, ll. in W., unl. in A. etc., rhomboëdrisch hemimorph (HAUSHOFER); $C_9H_{17}N.HJ$, Nadeln, F. 253°; *Dekahydrochinolylphenylthioharnstoff*, $C_{16}.SN_2H_{22}$, rhombische Tafeln aus Chlf., F. 134,5°, l. in Chlf., A., Bzl., wl. in Ä., unl. in W. und Lg.; *Dekahydrochinolylphenylharnstoff*, $C_{16}ON_2H_{22}$, Nadeln aus A., F. 148°, l. wie die vorige Verb.; *Acetyldekahydrochinolin*, $C_{11}H_{19}NO$, Öl, ll. auch in W.; *Benzoyldekahydrochinolin*, $C_{16}H_{21}NO$, Nadeln aus Ä., F. 44°, in W. wl., sonst ll.; *Dekahydrochinolinnitrosamin*, $C_9H_{16}N_2O$, gelbe Fl.; *dekahydrochinolyldithio-*

*carbaminsaures Dekahydrochinolin*, $C_{12}S_2N_2H_{24}$, Nadeln aus h. A., F. 120°, l. in A., Chlf., Bzl., wl. in Ä., kl. in Lg., ll. in h. W., wl. in k. W.; *Thiuramsulfür des Dekahydrochinolins*, $C_{10}H_{16}NS_2$, Nadeln, F. 80—81°, nl. in W., l. in A., Ä., Chlf., Bzl., Lg.; *Diazophenylamidodekahydronaphtalin*, $C_{15}N_3H_{22}$, Nadeln aus h. A., F. 78,5°, in org. Fl. ll. In physiologischer Beziehung verhält es sich zu Chinolin wie Piperidin zu Pyridin; *Hexahydrochinolin*, $C_9H_{13}N$, fl., $K_{720}$. 226—227°; $C_9H_{13}N.HCl$, Nadeln, F. 170°, ll. in W. und A.; steht in physiologischer Beziehung dem Chinolin näher als dem Dekahydrochinolin; *Propylhexamethylen*, $C_9H_{18}$ (?), $K_{720}$. 146—148° (i. D.). (B. **23**. 1138—58. 12/5. [9/4.] München. Lab. d. Akad. d. Wiss.) WAGNER.

**Leo Liebermann**, *Nachweis der Metaphosphorsäure im Nucleïn der Hefe.* Vor längerer Zeit (**88**. 447; **89**. 540. 590) hat Vf. angegeben, daſs sich dem Hefenuclein durch Säuren ein Körper entziehen lasse, welcher der Träger der charakteristischen Eigenschaften dieses Nucleïns ist, und den Vf. für Metaphosphorsäure hielt. Es ist dem Vf. nun gelungen, aus dem sauren Extrakt des Hefenucleïns die Metaphosphorsäure in Form ihres Barytsalzes zu erhalten, und dieselbe somit als Bestandteil des Hefenucleïns mit aller Bestimmtheit nachzuweisen. (PAr. **47**. 155—60.) SACHSSE.

**Richard Lorenz**, *Verbindung des Glutins mit Metaphosphorsäure.* Die Unters. wurde in der Weise ausgeführt, daſs stark verd. Lgg. von Glutin verschiedener Qualitäten (käuflicher, entsalzter, gelatinierender sogen. $\alpha$-Leim, nicht gelatinierender sogen. $\beta$-Leim) mit Lgg. von Metaphosphorsäure oder von metaphosphorsaurem Natron und HCl gefällt wurden, der Nd. mit W. gewaschen, getrocknet und quantitativ auf Phosphorsäure geprüft wurde. Die übrigens schwer zu behandelnden Ndd. enthalten sehr wechselnde Mengen von Phosphorsäure und wurden offenbar durch Auswaschen mit W. zers. (PAr. **47**. 189—95.) SACHSSE.

## Analytische Chemie.

**J. A. Müller**, *Bestimmung von Chlorwasserstoff in einer Lösung von salzsaurem Hydroxylamin.* LÉGER hat gezeigt, daſs man die Säuren der natürlichen Alkaloidsalze unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator titrieren kann, weil sich das Phenolphtaleïn bei Ggw. von freien Alkaloiden nicht rötet. Dasselbe ist auch, wie Vf. gefunden, bei dem Hydroxylamin der Fall, und man kann daher mit einer carbonatfreien Natronlsg. die HCl des salzsauren Hydroxylamins gerade so titrieren, als ob man eine wss. HCl-Lsg. vor sich hätte. Auch Pyridin, die Picoline u. Lutidine verhalten sich wie neutrale Substanzen gegen Phenolphtaleïn. (BPar. [3.] **3**. 605—6.) SACHSSE.

**E. Boyer**, *Reduktion der Salpetersäure zu Ammoniak u. Bestimmung derselben.* Die Reduktion der Salpetersäure durch Zink und Chlorwasserstoff zu Ammoniak hat niemals Verwendung finden können, weil die Säure dabei teils als Stickoxyd, teils als freier N entweicht. Vf. hat zur Vermeidung solcher Verluste die Konzentration der Salpetersäure u. Salzsäure festzustellen gesucht u. hat gefunden, daſs die Lgg. nie mehr als höchstens 5 g Nitrat in 100 ccm enthalten dürfen. Man bringt in eine mit Stopfen und Abzugsröhre versehene Probierröhre von 0,3 m Länge und 0,022 m Durchmesser 5 g gekörntes Zink und setzt dazu 10 ccm Salpeterlsg. mit höchstens 0,5 g Nitrat und 5 ccm HCl D. 1,19. Sobald die H-Entwickelung aufgehört, setzt man nochmals 5 ccm HCl hinzu. In 10 Minuten ist die Reduktion vollendet. Aus der Fl. wird das $NH_3$ abdestilliert, wobei man Natron oder Kali nicht allein anwenden darf, da sich bei Ggw. von Zink eine schwer zersetzbare Ammoniakverb. bildet, die aber durch MgO zers. wird. Man setzt Kali nur bis zur alkal. Rk. hinzu und dann noch 2 g MgO. Drei vom Vf. mitgeteilte Beleganalysen sind sehr befriedigend ausgefallen. (Cr. **110**. 954—56. [5/5.*].) SACHSSE.

**G. Denigès,** *Neue Reaktion des Wasserstoffsuperoxyds.* Eine 10%ige Lsg. von Ammoniummolybdat in W. mit dem gleichen Volum konz. Schwefelsäure (z. B. 1 ccm von jedem) versetzt, giebt mit einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxyd eine stark gelbe Färbung, welche die Intensität von Chromat- oder Dichromatlsgg. erreichen kann. Verdünnt man mit W., so nimmt die Färbung in stärkerem Verhältnisse ab als der Verd. entspricht, mit Schwefelsäure bleibt die Färbung der Verd. proportional. Die Rk. scheint auf der Bildung einer Supermolybdänsäure zu beruhen u. gestattet noch, $^1/_{10}$ mg Wasserstoffsuperoxyd zu entdecken. Man kann auch das Ammoniummolybdat durch Natriummolybdat oder Molybdänsäure in etwas Natron gelöst ersetzen. (Cr. **110**. 1007. [12/5.*].) SACHSSE.

**A. Carnot,** *Bestimmung des Mangans.* Infolge der Mitteilungen von GORGEU (**90**. I. 851) hat Vf. sein Verfahren zur Bestimmung des Mangans (**89**. I. 143) einer erneuten Prüfung unterzogen. Es wird bestätigt, daſs der unter den dort angegebenen Bedingungen entstehende Nd. wirklich $Mn_6O_{11} = 5MnO_2.MnO$ ist, und daſs die volumetrische Bestimmung durch Oxalsäure und Kaliumpermanganat zufriedenstellende Resultate giebt. Es ist indes notwendig, die Fällung mit Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak in der Kälte vorzunehmen und dann zweimal mit überschüssigem Ammoniak zu kochen, um das Superoxyd vollständig zu entfernen. Wenn davon im Nd. etwas übrig bliebe, würde dasselbe mit in die saure Fl. übergehen, und nach Zers. einer entsprechenden Menge von Permanganat würde die Menge des disponiblen Sauerstoffes und die Menge des Mangans zu niedrig gefunden werden. Dieselbe Methode der Fällung durch Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak kann auch bequem angewandt werden zur Trennung und Gewichtsbestimmung des Mangans und der Metalle Cu, Ni, Co, Zn bei Ggw. von Ammoniak und Ammoniaksalzen. Man muſs nur die Fällung je nach dem Verhältnisse des Mangans und der anderen Metalle zwei- oder dreimal wiederholen. Letztere werden dann als Sulfide gefällt. Das Mn wird als $Mn_3O_4$ oder nach dem Erhitzen im Wasserstoffstrome als MnO gewogen. (BPar. [3.] **3**. 594.) SACHSSE.

**James Hope,** *Die Bestimmung von Kobalt und Nickel.* Zur schnellen und genauen Trennung von Kobalt u. Nickel erwies sich die Nitritmethode nicht geeignet, u. Vf. wendet die von DIEVELL angegebene, von CLARK verbesserte Phosphatmethode an. Der die beiden Metalle enthaltende $H_2S$-Nd. wird in Königswasser gel., ausgeschiedener S wird mit etwas Brom oxydiert u. die Fl. wird mit $H_2SO_4$ eingedampft. Man l. in h. W., verd. auf 50 ccm, fügt zu der kochenden Fl. eine möglichst konz. Lsg. von primärem Ammoniumphosphat, $AmH_2PO_4$, hinzu, und zwar etwa viermal soviel des Salzes, als das Gewicht von Kobalt und Nickel beträgt, und darauf vorsichtig verd. $NH_3$ (2 Tle. vom D. 0,880 in 1 Tl. W.), bis der zuerst entstehende hellblaue Nd. sich teilweise löst. Man rührt stark um und giebt tropfenweise so lange $NH_3$ hinzu, als sich der blaſsrote krystallinische Nd. von Ammoniumkobaltphosphat, $CoNH_4PO_4$, vermehrt. Das Gefäſs wird 5—10 Minuten auf dem Wasserbade unter Umrühren erwärmt, dann wird die klare, blaue Lsg., die das Nickel enthält, durch ein kleines Filter dekantiert, der Nd. wird in wenig $H_2SO_4$ gel., die Lsg. wird mit etwas Ammonphosphat versetzt und durch vorsichtige Zufügung von $NH_3$ wird von neuem gefällt. Der Nd. wird abfiltriert, mit wenig h. W. gewaschen, getrocknet und geglüht, und das entstandene Pyrophosphat, $Co_2P_2O_7$, wird gewogen. Bei Anwendung von zu wenig $NH_3$ bleibt etwas Ni beim Co, bei Anwendung von zuviel wird etwas Co gelöst. Die das Nickel enthaltenden Filtrate werden wenige Minuten vorsichtig auf dem Sandbade erhitzt, und wenn sich noch etwas von dem blaſsroten Ammonium-Kobaltphosphat ausscheidet, wird dasselbe abfiltriert u. mit dem Hauptniederschlag vereinigt. Bei verlängerter Erhitzung scheidet sich etwas gelbgefärbtes Nickelphosphat aus; man löst dann durch Ansäuern mit $H_2SO_4$ und macht mit $NH_3$

wieder alkalisch. Das Nickel wird durch Elektrolyse der auf 70° erwärmten Lg. bestimmt, wobei sich unter Anwendung von zwei Bunsenelementen 0,15—0,20 g Ni in der Stunde ausscheiden. — Kontrollanalysen mit Legg., in denen sich viel Nickel mit wenig Kobalt, wenig Nickel mit viel Kobalt und gleiche Mengen beider Metalle befanden, ergaben für Kobalt Resultate, die von 99,1—101,1 %, für Nickel solche, die von 99,4—101,3 % der angewandten Mengen schwankten. (JSI. **9**. 375—77; Glasgow and Scottish. Section. [1/4.*].) BODLÄNDER.

**A. Carnot**, *Trennung von Kobalt und Nickel.* Das Verfahren gründet sich auf die Umwandlung des Kobalts in Purpureokobaltsalz durch Wasserstoffsuperoxyd, auf die genaue Sättigung des freien Ammoniaks durch Salpetersäure und Fällung mit Ammoniummolybdat. Das Purpureokobaltsalz bildet einen rosenroten Nd., die Rk. ist sehr empfindlich und erlaubt eine genaue Trennung von Kobalt und anderen Metallen, wie Ni, Cu, Zn. (BPar. [3.] **3**. 594.) SACHSSE.

**Brenstein**, *Zincum oxydatum purum und ein Reagens auf Blei.* Vf. fand früher eine Anzahl ZnO-Präparate mit Fe verunreinigt, und neuerdings ein mit Pb verunreinigtes ZnO. Letztere Beimengung fand sich, dem Gange der von der Pharmakopöe vorgeschriebenen Prüfungsmethode zufolge da, wo man MgO vermuten mußte. Die essigsaure Lg. des ZnO soll, mit $NH_3$ alkal. gemacht, durch $Na_2HPO_4$ nicht getrübt werden. Da Mg-freies, aber Pb-haltiges ZnO eine Trübung liefert, so fordert Vf. Abänderung der Pharmakopöevorschrift derart, daß etwa vorhandenes Pb aus der mit $NH_3$ alkal. gemachten essigsauren ZnO-Lg. durch $H_2S$-Wasser ausgefällt und dann das völlig klare Filtrat mit $Na_2HPO_4$ auf MgO geprüft werde. Vf. fand bei dieser Gelegenheit, daß $Na_2HPO_4$ in ammoniakalischer, essigsaurer Lg. ein äußerst empfindliches Reagens auf Pb ist. (PZtg. **35**. 282. Osnabrück. Lab. v. H. WITTER u. Co.) HEFELMANN.

**G. Rosenfeld**, *Die Empfindlichkeit der zum Nachweise von Zucker im Harn benutzten Reaktionen.* Die BÖTTGER'sche Probe ist die verhältnismäßig empfindlichste und sicherste, die Phenylhydrazinprobe die beste.

| | Grenze der Empfindlichkeit | Bemerkung |
|---|---|---|
| HELLER's Probe | 0,5 % | — |
| TROMMER's Probe | 0,25 „ | — |
| FEHLING's „ | 0,25 „ | — |
| BÖTTGER's „ | 0,01 „ | — |
| RUBNER's „ (Bleiessig u. $NH_3$) | — | Nicht ausreichend verläßl. |
| Filtration durch Kohle nach SEEGEN u. nachherige TROMMER'sche Probe | 0,01 „ | — |
| MOLISCH' Proben | 0,01 „ | — |
| Pikrinsäurereaktion (JOHNSON) | 0,01 „ | — |
| PENTZOLDT'sche Probe | 0,01 „ | — |
| AGOSTINI's Probe (5 Tropfen Harn, mit 5 Tropfen 0,5%ig. $AuCl_3$-Lg. u. 3 Tropfen 20%ig. Kalilauge erwärmt) | 0,01 „ | — |
| EINHORN's Gärungssaccharometer | 0,05 „ | umständlich |
| WORM-MÜLLER's Probe (vor u. nach Vergärung D.) | — | Bei kleinen Zuckermengen Resultate widersprechend |
| Phenylhydrazinprobe (JACKSCH) | 0,033 „ | Zweifellose Resultate. |

(DMZ. 1890; PCH. **31**. 279. 8/5.) PROSKAUER.

**J. Gnezda**, *Cyanreaktion der Eiweißkörper.* Vf. untersuchte, auf welcher Atom-

gruppe des Proteïnmoleküls die Biuretreaktion beruht. Er schließt, daß dieselbe abhängt von der Ggw. von Cyan oder einem cyanhaltigen Radikal in dem Proteïn. Zunächst hat Vf. die Ausführung der Biuretprobe etwas abgeändert, indem er statt oder auch neben dem Kali oder Natron Ammoniak anwandte. Der Zusatz des ammoniakalischen Kupfersulfates gab die in der folgenden Tabelle unter I genannten Farbenerscheinungen, nachträglicher Zusatz von Kali oder Natron änderte die Farbe, wie unter II steht:

| | I | II |
|---|---|---|
| Eieralbumin | blaßblau | violett |
| Serumalbumin | blaßblau | violett |
| Grübler's Pepton | violett | rosentot |
| Witte's „ | violett | rosenrot |
| Reines „ | violett | rosenrot |
| Albumose | violett | rosenrot. |

Albumin unterscheidet sich also von den Albumosen und Peptonen dadurch, daß es mit der ammoniakalischen Cu-Lsg. keine Farbenänderung giebt, während nachträglicher Zusatz von Alkali die Lsg. violett macht. Die Ausführung der Methode auf diese Weise soll nach dem Vf. große Vorteile bieten, da es viel leichter ist, zwischen dem Blau des gelösten Kupfers und dem Violett der Peptone zu unterscheiden, als bei gewöhnlicher Ausführung zwischen dem Violett der Albumine und dem Rosenrot der Peptone. Vf. hat dann weiter auch die Wirk. von ammoniakalischem Nickelsulfat für sich (I) oder mit nachträglichem Alkalizusatze untersucht (II):

| | I | II |
|---|---|---|
| Eieralbumin | schwach bläulich | gelbe Lsg. |
| Serumalbumin | schwach bläulich | desgl. mit flock. Nd. |
| Grübler's Pepton | gelbe Lsg. mit flock. Nd. | Orangelsg. mit flock. Nd. |
| Witte's „ | desgl. | desgl. |
| Reines „ | desgl. | desgl. |
| Albumose | desgl. | desgl. |

Außerdem hat Vf. noch die Wirk. beider Reagenzien auf Albuminate, Globuline, Fibrin, Mucin etc. untersucht und endlich auch auf eine große Anzahl von Derivaten der Proteïnsubstanzen. Die Rk. entsteht nicht mit Amidosäuren, Glykokoll, Leucin, Tyrosin, Benzyl- oder anderen Aldehyden, alle Substanzen, welche dieselbe zeigen, enthalten Stickstoff teilweise oder vollständig in Form von Cyan: Biuret, Cyanursäure, Harnsäure, Xanthin, Hypoxanthin, Sarkosin, Cyanwasserstoffsäure, woraus sich der eingangs erwähnte Schluß ergiebt. (RSP. **47**. 202—10. 20/2.) Sa.

**Purdy**, *Quantitative Zuckerbestimmung im Harn.* An Stelle der unbeständigen Fehling'schen Lsg. verwendet Vf. eine Cu-Lsg. folgender Zus.: 4,15 g Kupfervitriol, 10 g reiner Mannit, 20,4 g Kalihydrat, 300 ccm starkes Ammoniak (D. 0,880), 50 ccm reinstes Glycerin u. dest. W. zu 1 l. Man löst das Kupfersulfat in einem Teile des W. u. fügt zu demselben das Glycerin u. den Mannit, andererseits löst man das Kalihydrat in W., bringt die beiden Fll. nach dem Erkalten zusammen, setzt das Ammoniak hinzu und filtriert sorgfältig, nachdem man das Volum mit dest. W. auf 1 l gebracht hat. 25 ccm dieser Lsg. werden exakt durch 15 mg Traubenzucker reduziert, die tiefblaue Farbe verschwindet und es resultiert eine völlig klare, farblose Fl. Die blaue Lsg. soll in einem Glaskolben nur ganz schwach siedend erhalten werden; der Harn ist tropfenweise in Pausen von zwei bis drei Sekunden zuzusetzen. Die Resultate sollen bis auf $^1/_4$—$^1/_2$ cg genau, die Lsg. in gut verschlossener Flasche unbegrenzt lange haltbar sein. (New-York-Medical-Record; Schw. W. **28**. 142—43.)

Hefelmann.

**D. B. Dott**, *Bestimmung von Harnstoff.* Vf. bedient sich zur Bestimmung des Harnstoffes nach HÜFNER an Stelle einer Hypobromitlsg. einer Hypochloritlsg., welche er durch Mischen von 1 Tl. Chlorkalk mit 3 Tln. W. und Filtrieren erhält. Wie ALLEN bei Verwendung der Natriumhypobromitlsg., so bedient sich Vf. bei der Calciumhypochloritlsg. des Nitrometers zur Ausführung der Bestimmung. Zur vollständigen Absorption der $CO_2$ giebt Vf. etwas Barytlsg. in den Apparat und wenige Tropfen Methylalkohol, um die Adhärenz der Fl. an die Wandungen zu vermeiden und ein genaues Ablesen zu ermöglichen. Resultate mit der HÜFNER'schen Methode übereinstimmend. (Vortr. Pharm. Soc. of Great Britain 20. 3. Edinburgh; PTr. [3.] Nr. 1031. 793. 29/3.) HEFELMANN.

**W. A. Withers**, *Bestimmung der Rohfaser.* Um Schwierigkeiten bei dem Filtrieren zu vermeiden, empfiehlt Vf., statt wie üblich, erst mit $1^1/_4$%ig. Schwefelsäure, und dann mit $1^1/_4$%ig. Natronlsg., erst mit der letzteren und zuletzt mit der Säure zu behandeln. Im übrigen hebt Vf. noch einige Ungenauigkeiten der Methode hervor, die sonst auch nicht unbekannt sind. (JACh. **4**. 35 und 37; ChZ. Rep. **14**. 133. 10/5.) SACHSSE.

**Ed. Schär**, *Beiträge zur forensischen Chemie und Mikroskopie.* Bei der mikroskopischen Durchmusterung eines Mageninhaltes konnte die Ggw. von *Mutterkorn* am besten wahrgenommen werden, als die Präparate in konz. Lagg. von Chloralhydrat (2 : 1 W. oder 3 : 1 W.) eingelegt wurden. Dieses Aufhellungsmittel für mikroskopische Objekte hat nur den Übelstand, daſs es bei längerem Kontakt mit dünnen Celluloseschichten diese zum Aufquellen bringt, so daſs nach 1—2tägiger Aufbewahrung des Präparates das ursprüngliche Gewebebild vernichtet ist. — Infolge der Einw. des Magensaftes auf das Mutterkorn, war der Farbstoff nicht wie bei frischem Mutterkorn in den äuſsersten Zellenreihen des Randes lokalisiert, sondern im ganzen Objekt ziemlich gleichmäſsig verteilt. Auch andere kleinere Abweichungen bot das Bild des unter der Einw. des Magensaftes gestandenen Mutterkornes von dem gewöhnlichen; die Erscheinungen stimmten aber mit denen überein, welche mit einem künstlichen Verdauungsgemisch behandeltes Mutterkorn aufwies. Zur ferneren Identifizierung der in dem Mageninhalt vorhandenen Mutterkornreste diente Extraktion des in ihnen enthaltenen Farbstoffes mit Chloralhydratlösung und mit einem stark mit $H_2SO_4$ versetzten A. Beide Fll. nehmen hellkirschrote Farbe an, u. wenn man sie auf reinstes, weiſses Filtrierpapier tropft, so entstehen hellrote Flecke, deren Ränder sich bald bräunlich verfärben. — Die HOFFMANN-KANDEL'sche Methode zum Nachweis von Mutterkorn, bei der man das verdächtige Objekt mit saurem Ä. digeriert, und dann den Ä. mit wss. Lsg. von Natriumdicarbonat versetzt, die sich bei Ggw. von Mutterkorn rotviolett färbt, lieferte keine gute Rk.; dieselbe wurde aber in gröſster Schärfe erhalten, als die Präparate erst mit Chloralhydratlösung versetzt und dann mit saurem Ä. geschüttelt wurden. — Bei Anschüttelung saurer Auszüge aus Cardobenediktenkraut mit verschiedenen Fll. werden Substanzen extrahiert, die groſse Analogie mit dem chemischen Verhalten gewisser Digitalinpräparate aufweisen. Bei Ausschüttelung von Pasta Guaraná erhält man Substanzen, die zu Verwechselungen mit Morphin Anlaſs geben können. Nur bei genauer Vergleichung der Rkk. und physiologischer Prüfung sind in beiden Fällen Verwechselungen zu vermeiden. (Ar. **228**. 257—80. Zürich.) BODLÄNDER.

**Thomas Taylor**, *Methoden zum Nachweise von Margarine in Butter und Baumwollsamenöl in Schmalz.* 1. *Nachweis von Margarine in Butter.* Man löst 8 g einer Mischung von Margarine und Butter in 20 ccm PAe. und erwärmt gelinde bis zur völligen Lsg. Caseïn und tierische Gewebe können durch Filtrieren der h. Lsg. abgeschieden werden. Stellt man das Filtrat in Eiswasser, so trennt sich nach 5 bis 20 Minuten die Margarine von der Butter und sinkt zu Boden, während das Butter-

fett gel. bleibt. Man filtriert letzteres ab und führt die Margarine durch Pressen zwischen Filtrierpapier in den festen Zustand über.

2. *Nachweis von Baumwollsamenöl in Schmalz.* Man verfährt unter Einhaltung derselben Mengenverhältnisse genau, wie in Nr. 1 angegeben. Hier scheidet sich Schmalz beim Abkühlen auf 0° ab, während Baumwollsamenöl gel. bleibt und durch Verdunsten des PAe. erhalten wird. (Vortr. Chem. Soc. of Washington D. [13/3*.]; Anl. **15**. 96.) HEFELMANN.

**A. Grittner,** *Über die Bestimmung von Mineralölen in den fetten Ölen.* Vf. fand die Methode von HORN (**88**. 1251), Extraktion der trocknen Seife mit Chloroform im Soxhletapparate bei geringem Mineralölgehalte als sehr brauchbar, bei grofsem Mineralölgehalte jedoch widerstand die gebildete, teigartige M. der Chlf.-Durchdringung. Vf. verfährt daher bei letzteren Ölgemischen wie folgt: 2—3 g Ölgemisch bringt man in eine Porzellanschale von 8—10 cm Durchmesser und setzt 20 ccm alkoh. Natronlauge (20—25 g NaOH auf 1 l 95—96%ig. A.) hinzu. Man verseift auf dem Wasserbade, bis aller A. verjagt ist, mengt die Seife mit durch HCl extrahiertem Sande und zieht im Soxhletapparate mit Chlf. aus. Über die Hülse ist ein kleines Filter zu legen, damit kein Sand herausgeschleudert wird durch die vom Kühler herabfallenden Tropfen. Zum Schlusse destilliert man das Chlf. ab u. trocknet den Rückstand bei 100°, bis aller Chlf.-Geruch verschwunden ist. Der Sand mufs unbedingt mit HCl gewaschen werden, da sich aus dem CaO desselben eine in Chlf. l. Kalkseife bildet. Das Chlf. soll durch Destillation mit konz. $H_2SO_4$ gereinigt werden. Beleganalysen genau. (ZAng. 1890. 261. Budapest. Lab. d. k. ungar. St.-Eisenb.) HEFELMANN.

**H. Röttger,** *Wachsprüfung.* Zur vorläufigen Orientierung bei der Prüfung von Wachsproben kann die Bestimmung des D. dienen. Das D. des gelben und des weifsen reinen Bienenwachses liegt zwischen 0,956 und 0,964, ist also durchschnittlich 0,960, meistens 0,958—0,960. Geht dasselbe nach beiden Seiten über diese Grenzen hinaus, so ist das Wachs bei geringer Differenz einer Verfälschung verdächtig, bei grofser ist eine solche sicher. Liegt das D. über 0,964, so deutet das auf die Anwesenheit von Stearinsäure, Harz, japanischem Wachs, W., Schwerspat, Ziegelmehl etc., liegt es unter 0,956, so ist Paraffin, Ceresin oder Talg anwesend. Doch braucht nicht jedes Wachs, dessen D. in den normalen Grenzen liegt, unverfälscht zu sein, da ja das richtige D. durch Doppelfälschung erzielt sein kann. Die sicherste und beste Prüfung ist die HÜBL'sche Probe (vergl. **89**. II. 946.) Manchmal hat der Untersuchende den Wunsch, noch bestätigende Rkk. für die HÜBL'schen Zahlen zu erhalten, und Vf. hat es sich daher zur Aufgabe gemacht, die vielen in der Litteratur zerstreuten Methoden der qualitativen Wachsprüfung zu sammeln und auf ihren Wert zu prüfen.

*Prüfung auf Stearinsäure.* Vf. bespricht zunächst die einer älteren Zeit angehörigen Vorschläge von REGNARD, GEITH und HAGER, die sämtlich nach seiner Meinung nicht empfehlenswert sind, und die wir daher übergehen. Ein ebenfalls älterer Vorschlag von FEHLING gründet sich auf folgende Erwägungen. Stearinsäure wird aus der Lsg. in k. A. durch W. abgeschieden, während die Cerotinsäure des Wachses sich wohl in h. A. l., beim Erkalten aber so weit wieder abscheidet, dafs durch Zusatz von W. keine grofse Trübung mehr entsteht. FEHLING kochte daher das Wachs 4—5 Min. mit dem 20fachen Gewichte A., liefs durch mehrstündiges Kochen völlig erkalten, filtrierte und versetzte das Filtrat mit W. War das Wachs rein, so trübte sich die Fl. nur wenig, war Stearinsäure vorhanden, so schied sich diese in Flocken ab. Als zweckmäfsige Form dieser sehr empfehlenswerten Methode fand Vf.: 1 g Wachs wird mit 10 ccm 80%ig. A. in einem etwa 18—20 mm weiten Reagensglase einige Minuten gekocht und dann auf 18—20° abgekühlt. Man filtriert

nun in einen grofsen Cylinder ab, fügt W. zu und schüttelt gehörig um. Die Stearinsäure scheidet sich sofort in Flocken ab, die an die Oberfläche steigen. Die Angabe FEHLING's, dafs sich auf diese Weise noch 1% Stearinsäure nachweisen lasse, kann Vf. bestätigen. Nach BENEDIKT kann man die Stearinsäure auch auf die Weise nachweisen, dafs man die Wachsprobe mit kohlensaurem Natron kocht u. erkalten läfst, wobei die Lsg. durch Ausscheidung von stearinsaurem Natron erstarrt. Auch diese Methode ist brauchbar, steht aber der FEHLING'schen an Empfindlichkeit nach.

*Prüfung auf Paraffin und Ceresin.* Vf. bespricht hier die Methoden von LANDOLT, WAGNER, DONATH, HAGER u. a. und kommt zu dem Schlusse, dafs dieselben mehr oder weniger mangelhaft sind. Die HÜBL'sche Methode läfst aber betreffs der Anwesenheit von Paraffin und Ceresin keinen Zweifel. Zur Bestätigung mag dann noch die Bestimmung des D. dienen. (ChZ. **14**. 606—7. 7/5.) SACHSSE.

**E. Deiss** und **Ch. Deiss**, *Bestimmung des wasserfreien Glycerins in käuflichen Glycerinen.* Das Verfahren beruht darauf, dafs die Absorption von W. durch ein konstantes Gewicht eines Gemisches aus Glycerin und reinem Phenol dem Konzentrationsgrade des Glycerins proportional ist. Man giebt in einen Kolben von etwa 100 ccm Inhalt genau 10 g des zu prüfenden Glycerins und 6 g reinen, krystallisierten, zuvor durch Erwärmen verflüssigten Phenols, mischt und läfst erkalten. Sodann giebt man aus einer engen MOHR'schen Bürette eine aus 50 g reinen, krystallisierten Phenols u. 1000 g W. bereitete Lsg. in einzelnen ccm, bis eine milchweifse Trübung erscheint, welche beim Schütteln verschwindet. Von nun an fügt man die Phenollsg. tropfenweise zu unter jedesmaligem Schütteln, bis eine bleibende Trübung entsteht. Bei reinem wasserfreien Glycerin sind bei 11° 21,40 ccm der Phenollsg. erforderlich, und für je 1% Abnahme im Glyceringehalte braucht man bei derselben Temperatur 0,28 ccm weniger. Für andere Temperaturen ändern sich diese Zahlen natürlich, und es ist daher erforderlich, stets bei 11° zu arbeiten. Die Ggw. von Extraktivstoffen, Salzen und Farbstoffen beeinflufst nach den Vff. das Ergebnis nicht. (Les corps gras industr. **16**. 293; ChZ. Rep. **14**. 130. 10/5.) SACHSSE.

## Technische Chemie.

**A. F. Fryer**, *Notiz über einen krystallinischen Dampfkesselabsatz.* Vf. fand in einem Dampfkessel einen krystallinischen Absatz, der 33,3% CaO, 7,3% MgO, 4,4% $Al_2O_3$, 51,7% $SO_3$, 0,6% $SiO_2$ u. 2,6% W. enthielt, also wesentlich Calcium- u. Magnesiumsulfat war. Das W. ist dabei an Magnesiumsulfat, welches als Kieserit vorhanden ist, gebunden, das Calciumsulfat ist in Form von Anhydrit vorhanden. Dieser Schlufs wird auch durch die Form der Krystalle bestätigt. Vf. erinnert daran, dafs auch in Stafsfurt Anhydritkrystalle mit Kieserit zusammen vorkommen. (JSI. **9**. 373. Liverpool. Section. [2/4.*].) BODLÄNDER.

**J. Lewkowitsch**, *Odorisierung von Wassergas.* Vf. empfiehlt für diesen Zweck das von BAUMANN dargestellte Thioaceton (**89**. II. 969), dessen Geruch ein furchtbar intensiver und dessen Herstellung, da Reinheit nicht erforderlich wäre, sehr bequem ist. (ChN. **61**. 219.) BODLÄNDER.

**Alexander Herzfeld**, *Bildung der sogen. reduzierenden Substanzen im Zucker.* Dem Vf. gingen im Laufe der verflossenen Campagne von zwei in ganz verschiedenen Gegenden gelegenen Fabriken Proben zu, welche bei der Analyse übereinstimmend ein sehr merkwürdiges Verhalten zeigten. Die Menge des gesamten, nach der Kupfermethode ermittelten Zuckers betrug nämlich mehr als die Summe des durch Polarisation ermittelten Zuckers plus dem gefundenen Invertzucker, und zwar waren die gefundenen Differenzen derartig, dafs sie nicht etwa durch Versuchsfehler erklärt werden konnten. Diese Beobachtungen erregten die Aufmerksamkeit des Vf's., weil

der Ursprung der untersuchten Produkte auf einen bestimmten Zusammenhang des anormalen Verhaltens derselben bei der Analyse mit gewissen Erscheinungen des Betriebes hindeutete, deren Aufklärung schon seit längerer Zeit angestrebt wird. Die Mehrzahl der in Rede stehenden Füllmassen, Zucker und Sirupe waren nämlich aus einer Fabrik zu dem Zwecke dem Vf. übersandt worden, die Ursache des daselbst in sehr störender Weise auftretenden Schäumens der Nachproduktfüllmassen zu ermitteln, die anderen stammten aus einer Ausscheidungsfabrik, wo die Melasse also der anhaltenden Einw. des Kalkes in der Kälte ausgesetzt worden war. Die Unters. führte zu dem Schlusse, daſs jene Substanzen, welche den abnorm hohen Befund an Zucker nach der Kupfermethode veranlassen, auch als Ursache der Schaumgärung der Füllmassen zu betrachten sind, daſs man ferner in denselben Substanzen die früher als BODENBENDER'sche Substanz bezeichneten reduzierenden Körper vor Augen hat, welche neuerdings scharf durch ihr unterschiedliches Verhalten gegen FEHLING'sche und SOLDAINI'sche Lsg. charakterisiert worden sind. Als Ursache der Bildung jener Substanzen ist zweierlei zu bezeichnen: erstens Behandlung von glykose-, bez. invertzuckerhaltigen Säften mit Kalk in so ungenügender Weise, daſs der Invertzucker nicht völlig zerstört wird. Durch besondere Verss. wurde auch nachgewiesen, daſs solch ungenügend zerstörter Invertzucker in konz. wss. Lsg. $CO_2$ zu entwickeln vermag, welche nach CLAASEN und v. LIPPMANN das Gas des Füllmassenschaumes darstellt. Als zweite Veranlassung zur Bild. jener Substanzen ist das Überhitzen des Zuckers, wie solches im Betriebe immer stellenweise stattfindet, zu betrachten, insbesondere werden die reduzierenden Substanzen der Handelsware auf diese Weise entstanden sein.

Die allgemeinen Schluſsfolgerungen, welche Vf. aus seinen Verss. zieht, sind folgende: 1. Bei der Verarbeitung invertzuckerhaltiger Rüben wird die energische Einw. von Kalk niemals entbehrt werden können, da eine möglichst vollständige Zers. des Invertzuckers angestrebt werden muſs. 2. Ohne solche ist das Auftreten schäumender Säfte, bez. der von CLAASEN und v. LIPPMANN beobachteten Schaumgärung der Nachproduktfüllmassen zu fürchten, deren Ursache in dem Vorhandensein des Invertzuckers und seiner Zersetzungsprodukte bei ungenügender Wirk. des Kalkes zu suchen ist. 3. Alkal. Säfte, welche Invertzucker oder unvollständig zerstörten Invertzucker enthalten, werden beim Erhitzen alsbald wieder sauer; hierin liegt eine der Ursachen des in der Praxis häufig beobachteten Rückganges der Alkalität der Säfte, welche so leicht zur weiteren Inversion von Zucker führt. 4. Deshalb wirkt bloſses Neutralisieren von Säften, welche zufolge früherer Fehler im Betriebe sauer, bez. invertzuckerhaltig geworden sind, niemals genügend. Der Invertzucker muſs vielmehr durch Kochen mit Alkali stets vollständig zerstört werden, wenn bei nachfolgendem Erwärmen die Alkalität der Säfte nicht verloren gehen soll. 5. Die reduzierenden Substanzen, welche in Rohrzuckern in wechselnden Mengen vorkommen (BODENBENDER'sche Substanzen), und welche dadurch charakterisiert sind, daſs sie zwar von FEHLING'scher, aber nicht von SOLDAINI'scher Lsg. angegriffen werden, entstehen sowohl bei ungenügender Zerstörung von Invertzucker mit Kalk, als besonders durch Überhitzen von Zucker, bez. Zuckersäften. Auf erstere Entstehungsursache ist es zurückzuführen, daſs die Nachprodukte mancher Melasseentzuckerungsverfahren besonders reich an jenen Körpern sind, sie entstehen durch Einw. des Kalkes auf den fast regelmäſsig in gewisser Menge vorhandenen Invertzucker der zur Entzuckerung benutzten Melasse. 6. Sobald nicht infolge der bekannten Herkunft eines Prod. dasselbe von vornherein als raffinosehaltig anzusprechen ist, erscheint es durchaus geboten, das Vorhandensein letzterer Substanz auf anderem als optischem Wege nachzuweisen. Die Berechnung der Raffinose mittels der Raffinoseformel der Inversionsmethode erscheint in solchen Fällen unzulässig. 7. Da die reduzierenden Substanzen nach des Vf's. Unterss. ihr Drehungsvermögen bei der Inversion nicht

oder doch nur unerheblich ändern, erscheint es richtig, im Falle dieselben vorhanden, die CLERGET'sche Formel zur Berechnung des Resultates anzuwenden, welche den Zuckergehalt richtiger angiebt, als die direkte Polarisation. 8. Die Gesamtzuckerbestimmung nach der Kupfermethode muſs in allen Fällen, wo neben Zucker nur Raffinose vorhanden ist, weniger Zucker, als Saccharose berechnet, ergeben, als die Summe von Saccharose und Raffinose beträgt; sie kann deshalb dazu dienen, das Vorhandensein jener reduzierenden Substanzen in gröſserer Menge zu erkennen. Desgleichen werden dieselben auch in kleinerer Menge beim Vergleiche der mittels SOLDAINI'scher und FEHLING'scher Lsg. erhaltenen Invertzuckerzahlen entdeckt. 9. Daſs das Auffinden, bez. die Verhinderung der Bildung dieser Substanzen von Wichtigkeit ist, bedarf keiner näheren Erläuterung. Es genügt der Hinweis, daſs dieselben die direkte Polarisation erhöhen, weil sie rechtsdrehend sind und beim Verdampfen alkal. Säfte einen Rückgang der Alkalität, bez. Sauerwerden bewirken. (ZRüb. 1890. 263—82.) SACHSSE.

**J. H. Washburn** und **B. Tollens**, *Über die Abscheidung von krystallisiertem Rohrzucker aus dem Maiskorne.* (A. **257**. 156—60; C. **90**. I. 549.) SACHSSE.

**G. Lunge**, *Zur Denaturierung des Spiritus.* Die vom Vf. gemachte kurze thatsächliche Berichtigung (**90**. I. 550) einer irrigen Angabe, betr. das in der Schweiz amtlich eingeführte Denaturierungsmittel für Spiritus seitens A. W. v. HOFMANN, G. KRÄMER u. L. LÖWENHERZ, hatte letztere zu einigen Anfragen veranlaſst (**90**. I. 886), die Vf. nunmehr beantwortet. Vf. hat unter „Pyridingemisch" das Gemisch aus Holzgeist und Pyridinbasen verstanden und erklärt, daſs die Schweiz gegenwärtig Holzgeist nicht anwende; von einer Verwerfung der Pyridinbasen will Vf. nicht gesprochen haben. Die schweizerische Kommission hat das in Deutschland eingeführte Denaturierungsmittel im Juni 1888 verworfen. Auf die Frage, ob man in der Schweiz schon vor oder erst nach Veröffentlichung ihrer Aufsätze (**90**. I. 233) von der Verwendung des Pyridins Abstand genommen habe, antwortet Vf., daſs man sowohl vor wie auch nachher Pyridinbasen versuchsweise als einen der Bestandteile des Denaturierungsmittels angewendet hat, und daſs dies noch jetzt, wenn auch nur provisorisch, geschieht. Der von der schweizerischen Kommission empfohlene Steinkohlenteer ist pyridinfrei, im Gegensatze zu dem vorher und auch noch seither angewendeten Rohbenzols. Genauere Angaben muſs sich Vf. aus amtlichen Gründen für später vorbehalten. (ZAng. 1890. 262. 7/4. Zürich.) HEFELMANN.

**G. Heinzelmann**, *Versuche mit einer Weiſsbierreinzuchthefe.* Die zu den Vers. verwendete Hefe war im stande, in Maltoselsgg. einen A.-Gehalt bis zu 16 Volproz. zu erzeugen. Die Vergärung der angewandten Maischen verlief äuſserst mangelhaft. (ZSp. **13**. 133. 7/5.) SACHSSE.

**R. Lepetit**, *Über mit Dichromat zu färbende Azofarbstoffe.* Seit Einführung von NIETZKI's Alizaringelb (Nitranilinazosalicylsäure, bekanntlich ein beizenziehender Farbstoff) sind auch andere, teilweise schon früher bekannte Farbstoffe auf ihr Verhalten gegen mit Dichromat vorgebeizte Wolle hin unters. worden. Roccelin bildet einen schwachen Lack mit Chrom, die Tuchrote G, B, G u. 3 G extra von den Farbenfabriken vorm. FR. BAYER & Co. dagegen werden durch vorher gechromte Wolle, wenn auch in beinahe den nämlichen Farben wie bei nicht vorgebeizter Wolle, bedeutend besser fixiert und liefern gegen Seife und Walke beständigere Farben. Neuerdings sind von derselben Firma wiederum drei neue, hierher gehörige Farbstoffe in den Handel gebracht worden, welche an und für sich ungefähr ebenso gut ohne Beize ziehen, auf chromierter Wolle jedoch weit widerstandsfähigere Lacke liefern. Vf. hat gfunden, daſs man mit diesen Farbstoffen noch rascher u. noch echter färben kann, wenn man zuerst die Wolle mit der nötigen Menge Farbstoff unter Zusatz von etwas Oxalsäure und 5—8% Glaubersalz von 30—40° bis kochend, dann

noch $^3/_4$ Stdn. kochend färbt und, ohne zu spülen, in ein zweites h. Bad mit $2^1/_2$ bis 3% Dichromat bringt, $^1/_2$ Stde. kocht und gut spült. Die Nuance wird dadurch in allen Fällen dunkler. (ChZ. **14**. 507—8.) HEFELMANN.

**Joachim Biehringer**, *Beiträge zur Kenntnis der leichtest flüchtigen Anteile des Steinkohlenteers*. Vf. suchte, durch einfache quantitative Verss. die wichtigeren Hauptbestandteile der bisher noch wenig unters. u. ziemlich wertlosen leichtest flüchtigen Anteile des Steinkohlenteers zu bestimmen, und ging anfangs von einem zwischen 30° und 80° sd. Anteile eines 90%igen englischen Benzols aus. Der Vorlauf betrug nach der fabrikatorischen Erfahrung von HÄUSSERMANN $1^1/_2$%. Eingehend hat Vf. die Fraktion 50—60°, L 1 genannt, und die Fraktion 60—70°, L 2, untersucht; beide sind wasserhelle, bei längerem Stehen sich gelblich färbende, leicht bewegliche und stark lichtbrechende Fll., die bei längerem Einatmen Kopfweh und leichten Schwindel verursachen und deshalb PAe. nicht ersetzen können. Der Geschmack ist ätzend; Rk. schwach sauer. Brennen mit leuchtender, stark qualmender Flamme und häßlichem Geruche. Bei langem Stehen scheiden sie ein dunkelbraun gefärbtes, dickliches Öl ab. Die fraktionierte Destillation führte zu keinem nennenswerten u. überdies inkonstanten Resultate. Auch Gruppenrkk. versagten ihren Dienst vielfach. Wertvolle Fingerzeige für die Verwertung der Prodd. lieferten dagegen die quantitativen Bestimmungen.

I. $CS_2$ wurde von VINCENT und DELACHANAL in den leichtest sd. Anteilen des Rohbenzols gefunden. Qualitativ wies Vf. $CS_2$ nach a. durch Versetzen des Vorlaufes oder unreinen Benzols mit alkohol. $NH_3$. Rhodanammon scheidet sich aus, kann mit W. extrahiert und durch $Fe_2Cl_6$ nachgewiesen werden; b. durch Versetzen mit konz. KOH-Lsg. (absol. A.), Umschütteln, gelindes Erwärmen, Extrahieren mit W., Neutralisieren der wss. Lsg. mit Essigsäure und Zusetzen von $CuSO_4$-Lsg., worauf gelbes, xanthogensaures Kupferoxydul ausfällt.

Quantitativ. Vf. versuchte die Bestimmung mittels Triäthylphosphins nach A. W. HOFMANN, erhielt jedoch zu niedrige Resultate. Alle übrigen Methoden zur $CS_2$-Bestimmung beruhen insgesamt auf der Überführung in Kaliumxanthogenat. Die Bestimmung des letzteren geschieht durch Maßanalyse in zweierlei Weise, entweder a. mittels Kupfer- oder b. mit Hilfe einer titrierten J-Lsg. a. Mittels Kupferlsg. Vf. fand das Verfahren von GRETE als nicht genau, erhielt dagegen nach J. MACAGNO gute Resultate. L 1 ergab 19,8% $CS_2$; L 2 lieferte 19,17% $CS_2$. b. Mittels J-Lsg. Die jodometrische Methode steht nach den Unterss. des Vf's. an Genauigkeit der vorstehenden nach. Durch Überführung in Schwefelcyanammon oder Sulfocarbanilid erhielt Vf. erheblich zu niedrige Resultate.

Zur Entfernung des $CS_2$ aus dem Vorlaufe empfiehlt sich nach den Erfahrungen des Vf's. die Behandlung mit alkoh. $NH_3$, wobei sich Rhodanammon als fester Krystallkuchen abscheidet. Man filtriert von letzterem ab und trennt die beiden Fl.-Schichten im Scheidetrichter, läßt die untere ab und schüttelt dieselbe mit W., um die gel. Teile des Vorlaufes abzuscheiden. Die obere wird abermals mit alkoh. $NH_3$ behandelt. Man schüttelt alsdann den Vorlauf so lange mit W. aus, bis die Rhodanreaktion verschwindet; aller $CS_2$ ist dann entfernt. Der Vorlauf wird nun mit $CaCl_2$ entwässert und destilliert, worauf man eine wasserklare, leicht bewegliche Fl. erhält von eigentümlichem Schierlingsgeruche. Vf. will diese Fragen noch weiter prüfen. Die Entfernung des $CS_2$ vermindert D. des Vorlaufes bedeutend; bei L 1 von 0,8148 auf 0,7401. Durch $NH_3$-Behandlung werden vermutlich außer $CS_2$ noch andere Verbb. abgeschieden.

II. *Nitrile und Isonitrile*. Nitrile sind von VINCENT und DELACHANAL, später auch von K. E. SCHULZE im Benzolvorlauf, Isonitrile zuerst von NÖLTING nachgewiesen worden. Vf. führte beide durch Erhitzen des Vorlaufes mit $^1/_5$ verd. HCl am

Rückflußkühler in $NH_4Cl$ und Essigsäure, bez. Ameisensäure über. Zur quantitativen Bestimmung erhitzte Vf. eine abgemessene Menge des Vorlaufes mit $^1/_2$ konz. HCl 12—15 Stdn. am Rückflußkühler, spülte das Reaktionsprod. in ein Becherglas und verdampfte mit etwas HCl zur Trockne. Der Rückstand wurde mit h. W. behandelt, abfiltriert und das Verfahren wiederholt, bis die M. nach dem Verdampfen nur schwach gelblich gefärbt war. Das bei 100° getrocknete $NH_4Cl$ wurde gewogen. Auf Acetonitril berechnet, ergaben sich für den Teervorlauf 7,49%, für L 1. 11,93%, für L 2. 10,03% Nitril.

III. *Aldehyde und Ketone.* Die Rkk. auf Aldehyde und Ketone lieferten am raschesten und schönsten die Fraktion von 45—55°. Durch Ausschütteln mit $NaHSO_3$, Zersetzen der Disulfitverb. mit $Na_2CO_3$ und Destillieren erhielt Vf. 0,9% Aldehyde und Ketone in L 1. Aceton konnte darin nachgewiesen werden, im übrigen wurde die Zus. nicht ermittelt. Vf. studierte bei dieser Gelegenheit eingehend die Michael'sche Aldehydreaktion, Kochen mit alkohol. Resorcinlsg. und einer Spur HCl, und fand, daß das entstehende Farbharz aus einem braunroten und einem blauroten Körper besteht; beide sind S- und N-frei. Das Bzl. des Handels giebt die Rk. mehr oder weniger stark.

IV. *Äthylalkohol.* Wurde von Vincent und Delachanal im Benzolvorlaufe nachgewiesen, von O. N. Witt in der Fraktion von 60—78° bei 90%ig. Bzl. zu 0,2% ermittelt. Vf. hält A. für ein sekundäres Prod., da die Jodoformreaktion erst nach 14tägigem Stehen des Vorlaufes mit W. schwach eintrat. K. E. Schulze konnte in einem nur mit verd. $H_2SO_4$, nicht mit Alkali behandeltem Bzl., A. nicht nachweisen.

V. *Phenole.* Die Prüfung führte zu keinem sicheren Ergebnisse.

VI. *Merkaptane.* Wurden nicht sicher nachgewiesen.

VII. *Pyrrol-, Thiophen-, Furfuranverbindungen und Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe* waren im Destillate nicht zu ermitteln, Bzl. dagegen im Destillationsrückstande.

VIII. *Ungesättigte Verbindungen* wies Vf. durch Br-Absorption der niedriger sd. Anteile nach, insbesondere auch Homologe des Acetylens. Schorlemmer hatte bereits Hexoylen, Helbing Crotonylen in Bzl. aus Bogheadkohle nachgewiesen. (D. **276**. 78—90. 184—89. Erlangen. Chem. Inst. Univ.) Hefelmann.

**Slaby**, *Der Heizwert des Leuchtgases.* Die Ergebnisse dieser Unterss. sind folgende: Obwohl das von einer Gasanstalt bei ungeändertem Betriebe gelieferte Leuchtgas im allgemeinen eine ziemlich gleichartige Zus. zeigt, unterliegt die Heizkraft desselben Schwankungen bis zu 8%. Innerhalb eines Zeitraumes von wenigen Stunden (vormittags) sind die Schwankungen geringer und erreichen nur ausnahmsweise einen Betrag von 2%. Für die kalorimetrische Unters. einer Gasmaschine ist eine sorgfältige Bestimmung des Heizwertes des benutzten Gases unbedingt erforderlich. Bei Verwendung von Generator- und Wassergas reicht die technische Analyse hierzu aus, da die Heizwerte der einzelnen Bestandteile aus den Arbeiten verschiedener Forscher mit genügender Übereinstimmung bekannt sind. Zur sicheren Bestimmung der Heizkraft des Leuchtgases reicht die technische Analyse dagegen nicht aus. Die Heizwerte der schweren Kohlenwasserstoffe, welche als wesentliche Bestandteile in dem Leuchtgase enthalten sind, betragen 13 000—27 000 Cal. für 1 cbm. Da durch die technische Gasanalyse nur das Gemisch der schweren Kohlenwasserstoffe insgesamt ermittelt wird, so ist eine besondere Unters. über den Heizwert dieses Gemisches erforderlich. Bei ungeändertem Betriebe einer Gasanstalt kann der Heizwert des Gemisches im allgemeinen als konstant betrachtet werden.

Die bisherigen Annahmen für den Heizwert des schweren KW-stoff-Gemisches sind willkürlich u. ergeben für den Gesamtheizwert des Leuchtgases Differenzen bis zu 8%. Zuverlässige Resultate sind dagegen zu erzielen durch Kombination der analytischen mit einer densimetrischen Methode. Die letztere beruht auf dem Gesetze,

dafs die Heizwerte aller schweren KW-stoffe in einer einfachen Beziehung zu ihrer Dichtigkeit stehen. Diese Abhängigkeit wird wiedergegeben durch die Formel:

$$H = 1000 + 10\,500\,\varepsilon,$$

worin $\varepsilon$ die Dichtigkeit des schweren KW-stoffes (Gewicht von 1 cbm in kg) und H den Heizwert desselben für 1 cbm unter der Annahme, dafs der bei der Verbrennung gebildete Wasserdampf nicht kondensiert wird, bezeichnet. Das gleiche Gesetz läfst sich auch anwenden für ein beliebiges Gemisch von schweren KW-stoffen. Ist aufser der analytischen Zus. des Leuchtgases auch das spez. Gew. des letzteren bekannt, so läfst sich die für das schwere KW-stoff-Gemisch zutreffende Dichtigkeit berechnen. Es ist hierbei zulässig, für den Restbetrag der Analyse die Dichtigkeit des Stickstoffes in Ansatz zu bringen.

Wünscht man den Heizwert des Leuchtgases nach dieser Methode auf 1% genau zu erhalten, so ist das spez. Gesamtgewicht mindestens bis auf $^3/_4$% genau zu ermitteln. Die der Technik zur Verfügung stehenden Apparate zur Bestimmung von Gasdichten reichen hierfür aus. Der von SCHILLING nach BUNSEN's Angaben konstruierte Apparat liefert die geforderte Genauigkeit nur dann, wenn man gewisse Vorsichtsmafsregeln in Anwendung bringt und beträchtliche Zeit aufwendet. Mehr als ausreichende Genauigkeit bietet dagegen die von LUX konstruierte Gaswage, Modell E, welche ein einfaches Ablesen des spez. Gew. gestattet. (Gas **33**. 139—41. 155—58. und 196—99. April.) ARENDT.

**Carl Nicolaysen**, *Über Romit.* Der Aufsatz von VOSMAER (**89**. II. 535) giebt Vf. zu folgenden Bemerkungen Veranlassung. Im Jahre 1888 fand in Christiania eine Feuersbrunst statt, und zwar unter solchen Umständen, dafs man annehmen mufste, es habe eine Selbstentzündung in einer Kiste von Romit stattgefunden. Der Romit wird von der Fabrik in zwei Packeten versendet. Das eine enthält Kaliumchlorat, das andere ein Gemisch von Naphtalin oder anderen hochsiedenden KW-stoffen mit Ammoniumnitrit. Es ist kein Zweifel, dafs ein Gemisch von beiden Packeten sehr leicht entzündlich ist und wahrscheinlich auch unter Umständen selbstentzündlich sein kann. Die Vorschrift auf den Packeten lautet, dafs beide Präparate unmittelbar vor dem Gebrauche gemischt werden sollen. Allein es hat sich gezeigt, dafs die Fabrik und die Agenten auch das fertige Gemisch verkaufen. Infolge dessen wurde die Beförderung von gemischtem Romit auf norwegischen Bahnen untersagt, und die Versendung mit ungemischtem Romit darf nur mit Pulverzügen geschehen. In Stockholm sind auch Feuersbrünste durch gemischten Romit verursacht. Es ist also dringend zu raten, den Romit nur unmittelbar vor dem Gebrauche zu mischen. (ChZ. **13**. 1158. 4/9.) SACHSSE.

**A. Vosmaer**, *Über Romit.* Mit Bezug auf die von C. NICOLAYSEN (vorst. Ref.) gemachten Bemerkungen sagt Vf., dafs ihm trotz der Anwendung von gemischtem Romit aus dem Jahre 1888 keine Selbstentzündung bekannt geworden sei. Indes sollte man trotzdem nie gemischten Romit aufbewahren (**89**. II. 535). Da das getrennte Aufbewahren unbequem ist, so sollte es sich lohnen, Verss. anzustellen, um die Selbstentzündung zu beseitigen. Vf. macht noch einige Mitteilungen über Sprengresultate mit Dynamit, Romit und Ammoniakpulver, bestehend aus 20% Nitroglycerin und 80% Ammoniumnitrat, sowie über Preisverhältnisse. (ChZ. **13**. 1338. 9/10.) SACHSSE.

**Darstellung** *von Baumwollsamenöl in den Vereinigten Staaten.* Die Samen werden getrocknet, von Staub befreit und gespült. Die Entfernung der Hülsen wird durch Maschinen bewirkt; sie ist notwendig, um den Preskuchen einen höheren Nährwert zu geben. Während in Marseille die Samen erst kalt zur Gewinnung eines guten Salatöls gepreist werden, geschieht die Ölgewinnung in den Vereinigten Staaten

nur bei einer Temperatur von 90—100°. Die Reinigung des Öles erfolgt durch Hinzufügen von Ätznatron zu dem auf 40° erwärmten und umgerührten Öl. Beim Stehenlassen scheidet sich am Boden etwas Seife und durch diese mitgerissene Verunreinigungen aus. Durch Kälte gewinnt man etwa 25 % Stearin aus dem Öl, welches abgepreſst und zur Fabrikation von Margarin und Seife benutzt wird. Durch Schütteln mit spanischer Erde wird dem Öl der gelbe Farbstoff entzogen, so daſs es fast weiſs wird. Die abgepreſste Erde mit dem Farbstoff wird gewaschen und bei niederer Temperatur getrocknet; der Farbstoff, „Gossyzin“ genannt, ist unl. in Säuren, wl. in W., ll. in A. und in Alkalien. Er wird zum Färben von Seide und Wolle benutzt; man gewinnt aus einer Tonne Öl durchschnittlich 15 Pfd. Farbstoff. (Journ. of the Soc. of Arts. 1889. 19/7; PTr. [3.] **999**. 125—26.) SACHSSE.

**A. von Löseke**, *Verfahren zur Herstellung von künstlichem Meerschaum.* 9 kg gefälltes und entwässertes Calciumsulfat werden mit 15 kg 40° warmem W. vermischt, und zu der M. werden 3,5 kg Magnesiumsilikat gegeben. Die Silikate werden durch Fällung einer Lsg. von Natronwasserglas mit bezw. Magnesiumsulfat, Alaun oder Chlorcalcium dargestellt. Die schnell vermischte M. wird durch ein Sieb geschüttelt, man läſst sie auf Gipsplatten erhärten, schneidet sie in Klötzchen und bearbeitet die auf Hürden weiter getrockneten Klötzchen wie echten Meerschaum. Wird natürlicher Gips gebrannt und zur Darst. der M. verwandt, so erhält man nicht dichte, sondern weichere Massen, aus denen Luftblasen nur schwer zu entfernen sind. (ZAng. 1889. 537.) BODLÄNDER.

## Patente.

**H. St. Maxim**, London, *Vorrichtung zum Carburieren von Gas.* Die Herstellung des carburierten Gases soll dem Verbrauch desselben in solcher Weise sich anschlieſsen, daſs das Gas immer gleichmäſsig dicht ist, mag die Zahl der verwendeten Brenner oder die Länge der Zeit, während welcher die Brenner gebraucht werden, oder die Güte des benutzten Kohlenwasserstoffes oder die Temperatur der den Apparat umgebenden Luft einem Wechsel unterworfen sein.

Zu diesem Zwecke wird in dem zur Aufnahme des carburierten Gases bestimmten Behälter ein Schwimmballon in der Weise angeordnet, daſs derselbe mit jeder Änderung in der Dichtigkeit des carburierten Gases steigt oder fällt und dadurch vermittels eines durch ihn bethätigten Ventils eine Öffnung für den Zufluſs des nicht carburierten Gases öffnet oder schlieſst, um das carburierte Gas verdünnen und es so in gleichmäſsiger Dichtigkeit erhalten zu können. (Pbl. **11**. 317. DRP. 50 987. 28/3. 89.)

**E. Liebert**, Berlin, *Darstellung von Nitroglycerin.* Um das Nitroglycerin weniger empfindlich gegen Stoſs und Kälte zu machen und die Explosionskraft desselben zu erhöhen, erhält entweder das fertige Nitroglycerin einen Zusatz von ca. 3% Isoamylnitrat, oder es wird gleich ein Gemisch von Glycerin mit Isoamylnitrat oder Isoamylalkohol nitriert. (Pbl. **11**. 308. DRP. 51 022. 29/3. 89.)

## Notizen.

**C. Blömeke**, *Über das Vorkommen und die Produktion von Kupfer auf der Erde.* (BHZ. **49**. 139—41. u. 147—49.)

**J. Graftiau**, *Versuche über die Veränderung der zerschnittenen Rüben.* (ZRüb. 1890. 300—305.)

**Die wirtschaftliche Lage** *der Zündwarenfabrikation im Jahre 1889.* (Chl. **13**. 133—34.)

Schluſs der Redaktion: den 27. Mai 1890.

# Chemisches Central-Blatt.

1890 Band I. No. 25. 18. Juni.

## Apparate.

**A. Stutzer,** *Neue Apparate für chemische Laboratorien.* I. *Mechanischer Rührapparat mit Tröpfelvorrichtung.* Um das zeitraubende Zutröpfeln u. Umrühren von Fll. zu ersparen, z. B. bei Fällung der $P_2O_5$ als $NH_4MgPO_4$, hat Vf. folgenden Apparat konstruiert (Fig. 89). An einem Gestell stehen eine Reihe von Bechergläsern *a* in einer Reihe. In jedem derselben befindet sich ein Glasstab *e*, welcher in die in den Gläsern enthaltene Fl. eintaucht, ohne den Boden oder die Wand des Glases zu berühren. Der Glasstab wird von einer Klammer *v* gehalten, welche an einer innen durchbohrten Holzstange befestigt ist. Oben endigt die Stange in eine horizontal

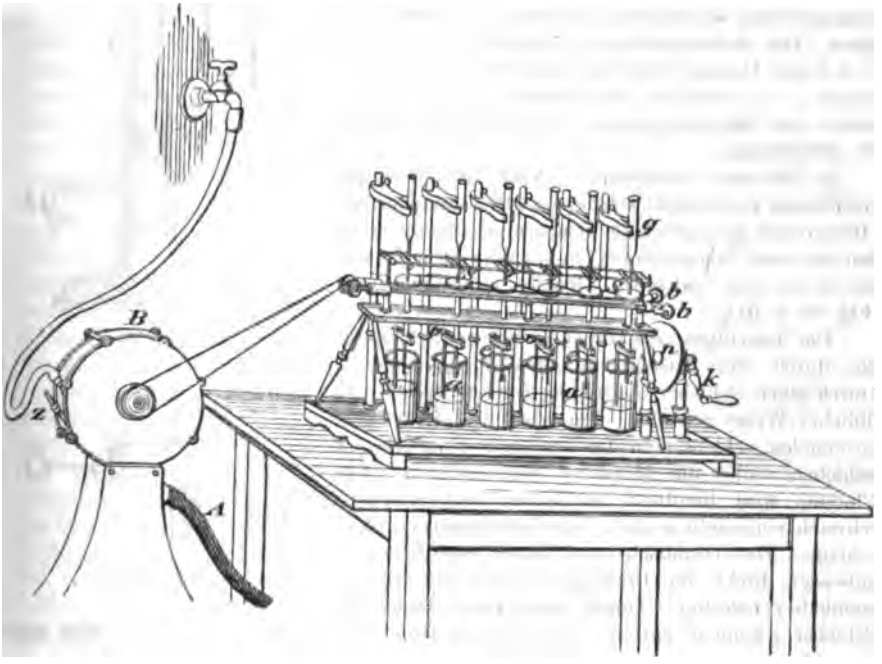



Fig. 89.

liegende Schnurscheibe *s*. Im Innern der durchbohrten Holzstange befindet sich ein Glasröhrchen, welches oberhalb der Schnurscheibe mittels eines kurzen Gummischlauches mit einem weiteren Glasrohr *g* in Verbindung gebracht wurde. Fll., welche in letzteres eingegossen werden, fliefsen direkt in das Becherglas, und kann durch eine einzige, an der rechten Seite angebrachte Schraube das Abfliefsen der Fl. in Tropfen oder mit beliebiger Geschwindigkeit für sämtliche Apparate gleichzeitig reguliert werden. Das Umrühren der in den Bechergläsern befindlichen Fll.

geschieht mittels des Glasstabes, welchen man entweder mit Hilfe eines Motors *B* oder durch Handbetrieb in Bewegung setzt. Für letzteren dreht man die an der rechten Seite angebrachte Kurbel *R*, nachdem eine runde Lederschnur, von der grofsen Schnurscheibe *n* ausgehend, über *b* mit den horizontal angebrachten Scheiben *s* verbunden ist. Durch die Bewegung der letzteren rotiert der Glasstab, während das Glasrohr sich nicht bewegt u. ein ruhiges Zutröpfeln der Fl. gestattet.

2. *Ein Wassertreibrad.* Vf. fand die von RABE konstruierte Wasserturbine für viele Zwecke zu schwach und liefs von JULIUS SCHÄFER in Bonn folgenden Apparat anfertigen. Das Treibrad *B* (Fig. 89) ist in einen radförmigen Messingkasten eingeschlossen, dessen Radius 13 cm, und dessen Breite 5 cm beträgt, und ruht auf einem starken Fufs. Auf der einen Seite sind zwei Ansatzröhren *z* für den Wasserzufluſs angebracht, auf der anderen ein Abfluſs *A*. Ein Ansatzrohr hat eine runde Öffnung von 2 mm Durchmesser, das andere von 4 mm. Je nach der beanspruchten Kraftleistung benutzt man dieses oder jenes. Der Wasserverbrauch schwankt in Bonn von 2—8 l pro Minute; für den obigen Rührapparat genügen 2 l pro Minute. Zur Bewegung von Schüttelsieben oder Schüttelapparaten ist eine gröfsere Menge W. erforderlich.

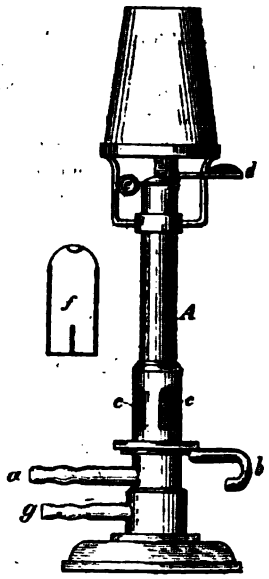


Fig. 90.

3. *Ein neuer Gasbrenner.* Verf. hat folgenden Gasbrenner konstruiert, welcher gestattet, mit niedrigen Hitzegraden anfangend, die Temperatur allmählich zu den höchsten Temperaturen zu steigern, wie sie nur mit einem gut wirkenden Gebläse zu erzielen sind (Fig. 90 u. 91).

Das Leuchtgas tritt durch Ansatz *a* ein u. mündet durch vier Austrittsöffnungen in das Rohr *A*. Durch einen Schieber *b* wird der Luftzutritt bei *c* in üblicher Weise geregelt. Um niedrige Hitzegrade zu erzielen, schiebt man das Drahtnetz *d* mittels des Schiebers *e* über die Mündung des Rohres *a*. Die Flamme wird hierdurch verbreitert und kann sehr schwach eingestellt werden, ohne dafs dieselbe zurückschlägt. Das Drahtsieb wird durch eine Schraube entweder direkt am Brennerrohr oder am Schornsteinhalter befestigt. Durch einen leisen Druck am Schieber *e* kann es entfernt werden, wenn man volle Flamme geben will. Will man den Brenner gleichzeitig als Gebläselampe benutzen, so entfernt man den Flammenverbreiter, setzt die Hülse *f* auf das Rohr *A* und führt durch *g* mittels eines im Innern von *A* aufsteigenden Rohres gepreſste Luft, bez. O hinzu. — FRANZ MÜLLER (Dr. GEISSLER's Nachf.) in Bonn liefert diese „Universalbrenner" genannte Gaslampe. (ZAng. **90**. 259—61. Bonn.) HEPPELMANN.

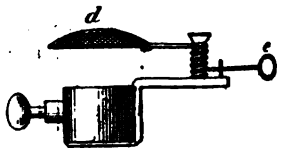


Fig. 91.

**O. Kleinstück**, *Vorrichtungen zum selbstthätigen Nachfüllen beim Filtrieren.* Vf. beschreibt zwei derartige Apparate, von welchen der erste aus einer MARIOTTE'schen Flasche konstruiert, zum selbstthätigen Abziehen einer über einen Nd. stehenden Fl. bestimmt ist, mit einer einfachen Vorkehrung, damit durch das Aufsteigen der nachdringenden Luftblasen in der Flasche der Nd. nicht aufgerührt wird. Der zweite Apparat ist aus einem Stechheber oder Scheidetrichter konstruiert und ge-

stattet, die Fl. bis auf den letzten Tropfen samt Nd. auf das Filter zu bringen. (ChZ. 14. 666. 21/5.) SACHSSE.

**E. Muck**, *Schneiden dicker Glasröhren.* Als wenig bekannt, aber sehr brauchbar zum Schneiden dicker Röhren empfiehlt Vf. folgendes Instrument von C. GERHARDT in Bonn. In einem Griff mit Stichblatt ist ein Stab verschiebbar, welcher nahe dem einen Ende einen guten Glaserdiamanten trägt. Je nachdem die Stelle, an welcher man das Glasrohr schneiden will, mehr oder weniger vom Ende entfernt ist, schiebt man den Stab aus dem Griff hervor, befestigt ihn dann mittels der vorhandenen Stellschraube,

Fig. 92.

führt das Werk bis zum Stichblatt in das Glasrohr ein u. macht mit dem Diamanten einen kreisförmigen Strich. Beim Ziehen an beiden Enden bricht dann das Rohr an diesem Striche glatt ab. Ist kein Ende des zu schneidenden Glasrohres gerade abgeschnitten, so kann man ein Rohr von Pappe vorkleben oder vorbinden. (ZA. 29. 142—43. Bochum.) HEFELMANN.

**Neuer Spiritus- und Benzinbrenner.** Der in Fig. 93 abgebildete Brenner, welcher als Ersatz des Bunsenbrenners dient, besteht aus einem Spiritusbehälter und einem durch denselben hindurchgehenden, unten und oben offenen Brennerrohre. Letzteres ist von einem zweiten Rohre umgeben, und zwischen beiden liegt ein in den Behälter hinabreichender Docht. Über dem äußeren Rohre ist eine verschiebbare Hülse angebracht, welche zum Regulieren der Flammenhöhe dient. Der Dochtraum steht mit dem inneren Teile des Brennerrohres durch eine feine Öffnung in Verb. Um den Brenner in Gang zu setzen, gießt man auf eine kleine Rinne der verschiebbaren Hülse, nachdem man letztere in ihren höchsten Stand gebracht, etwas Spiritus u. entzündet denselben. Hierdurch wird das Brennerrohr erhitzt, u. der Docht giebt Spiritusdämpfe ab, welche durch die feine Öffnung in den inneren Teil des Rohres treten, hier Luft mit nach oben reißen und sich an der Mündung entzünden. Durch Hoch- u. Niederschieben der Hülse vergrößert oder verkleinert man die Flamme. Dieselbe ist völlig blau u. von der des entleuchteten Bunsenbrenners nicht zu unterscheiden, die Temperatur beträgt 1100 bis 1200°. Der neue Benzinbrenner, welcher das Gebläse ersetzt, beruht auf demselben Prinzipe und unterscheidet sich von dem Spiritusbrenner nur durch geringe Konstruktionsänderungen. Die Flamme hat 1300—1400°, schm. Cu-, Ag- und Au-Draht in einigen Augenblicken u. ermöglicht die Aufschließung von Silikaten ohne Zuhilfenahme des HEMPEL'schen Ofens. Der Benzinbrenner hat den Vorteil, daß er nicht nur als Gebläse, sondern auch als Heizlampe zu verwenden ist. Die Brenner sind konstruiert und zu beziehen von G. BARTHEL in Niederpoyritz bei Dresden. (Helfenberger Annalen 7. 9; ChZR. 14. 125. 10/5.) SACHSSE.

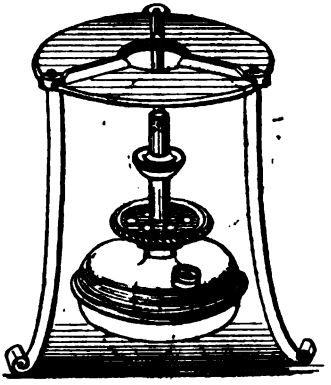


Fig. 93.

**Otto Förster**, *Apparat zur Erhaltung konstanter Konzentration von Salzlösungen etc.* Das Gefäß *A* (Fig. 94), in welchem die Lsg. erhitzt wird, steht durch einen Heber *a* mit einem Apparate *B* in Verb., dessen Einrichtung ähnlich ist derjenigen gewisser Apparate zur Erhaltung von konstantem Niveau für Wasserbäder. Durch das Rohr *b* fließt W. tropfenweise in diesen Apparat ein, und durch *c* das in

*A* durch Verdampfung nicht verbrauchte W. ab. Um zu verhindern, daſs durch die wallende Bewegung der Fl. in *A* Teile derselben in dem Heber emporgehoben und nach *B* übergeführt werden, ist das hier eintauchende Ende des Hebers nach aufwärts gebogen. Die Höhe des umgebogenen Endes darf nicht zu niedrig bemessen werden, damit auch hierdurch eine Sicherheit gegen ein Überreiſsen von Flüssigkeitsteilen von *A* nach *B* gewährt wird. In dem Maſse als die Wassermenge in *A* durch Verdampfen vermindert wird, ersetzt sich dieselbe durch Vermittelung des Hebers aus *B*. (ChZ. **14**. 607. 7/5.) SACHSSE.

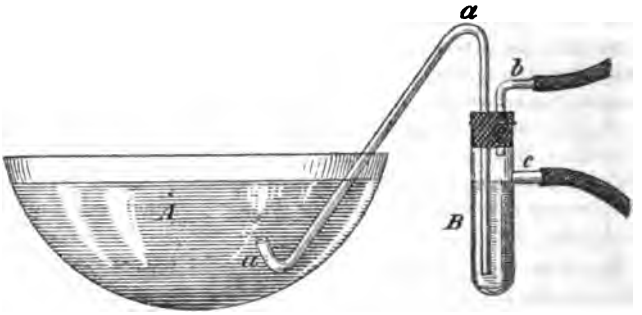



Fig 94.

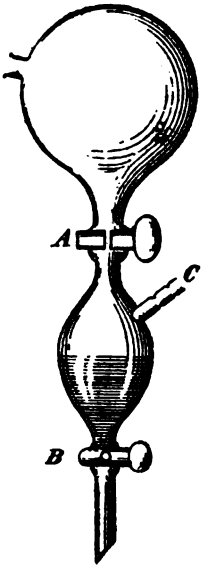



Fig. 95.

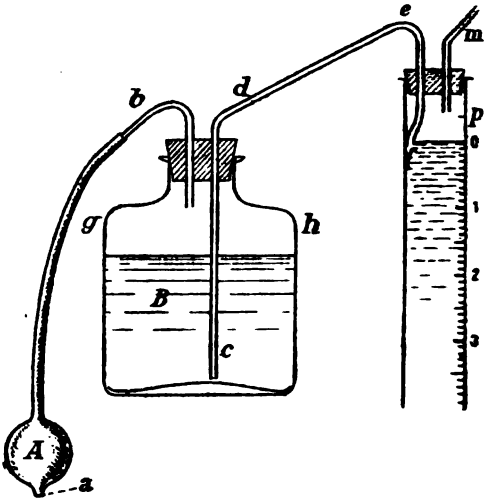



Fig. 96.

**Fritz Fuchs**, *Apparat zur fraktionierten Destillation im Vakuum.* Bei der Herstellung des Apparates wurde Vf. namentlich von dem Bestreben geleitet, jedes Lüften von Kautschukstopfen während der Destillation zu vermeiden. Das Öffnen und Schlieſsen derselben beim Ablassen der Fraktionen ist oft mühsam u. zeitraubend, auch ist man beim Gebrauche von Korkstopfen auf Gefäſse bestimmter Art (gleicher Halsweite) angewiesen. Das Funktionieren des vom Vf. zur Beseitigung der angegebenen

Übelstände angegebenen Apparates wird aus Fig. 95 klar, welche denselben beim Absaugen darstellt. Bei *C* wird gesaugt, der Hahn *A* ist geöffnet, *B* ist geschlossen, das Destillat sammelt sich daher in der unteren Birne an. Will man eine Fraktion ablassen, so schließt man *A*, läßt darauf von der Luftpumpe aus bei *C* Luft einströmen, worauf dann beim Öffnen von *B* das Destillat ausfließt. Man schließt sodann den unteren Hahn, evakuiert durch *C* die untere Birne und öffnet darauf den Hahn *A*. Die obere Birne ist größer, um während des Ablassens einer Fraktion die Verdünnung gleichmäßig zu erhalten. Befürchtet man das Festwerden des Destillats, so ist es zweckmäßig, die beiden Birnen mit einem Bleirohre spiralförmig zu umwinden, und heißen Wasserdampf durch das Bleirohr durchzuleiten. Der Apparat wird von J. Rohrbeck's Nachfolger in Wien nach Vorschrift des Vf's. angefertigt. (ChZ. **14**. 607. 7/5.) Sachsse.

**F. Stumpf**, *Reservoirbürette mit automatischer Füllung und automatischer Einstellung auf den Nullpunkt* (vgl. Schiff **90**. I. 627). Durch den Gummiball *A* (Fig. 96) kann die Leg. aus *B* durch *cdef* nach der Bürette gedrückt werden. Man füllt auf diese Weise bis über Null, etwa bis *p*; dann läuft beim Nachlassen des Druckes der Überschuß nach *B* zurück; der Spiegel der Fl. in *B* muß natürlich tiefer als der Nullpunkt stehen. Durch Verschieben von *ef* erreicht man leicht die genaue Einstellung ein für alle mal. (ChZ. **14**. 441.) Arendt.

**R. Sauer**, *Neue Laboratoriumsapparate.* Zur Beobachtung von Rkk., die in Reagensgläsern bei höherer Temperatur vorgenommen werden sollen, bedient sich Vf. eines gläsernen Ölbades. Auf ein kugelförmiges Glasgefäß mit weiter Öffnung paßt ein Kupferdeckel, welcher zur Aufnahme der Reagensgläser sowie eines Thermometers mehrere Öffnungen hat. Vf. beschreibt ferner einen einfachen Apparat zur Bestimmung der Entzündungstemperaturen von Schwarzpulver u. ähnlichen Sprengstoffen. (ChZ. **14**. 668—69. 21/5.) Sachsse.

**A. C. Christomanos**, *Ein neuer Apparat zur Best. des Schmelzpunktes.* Der Jul. Löwe'sche Apparat (**71**. 578; H. I. 59) ist lediglich dahin abgeändert, daß der eine Poldraht nicht direkt mit der geschmolzenen Substanz bekleidet wird, sondern diese zunächst in ein beiderseits offenes Kapillarröhrchen aufgesogen wird. Dieses wird mit dem darin eintauchenden Poldraht in einem Quecksilberbade erhitzt, welches mit dem zweiten Poldraht verbunden ist; beim Schmelzen der Substanz ist der Strom geschlossen und löst ein Läutewerk aus. Nach der ursprünglichen Methode, welche Vf. anscheinend nicht kannte, erreicht man denselben Zweck mit weniger Substanz. (B. **23**. 1093—96. Athen. Univ.-Lab.) Wagner.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

**Gaetano Magnanini**, *Elektromotorische Kraft desselben Metalles in verschiedenen Elektrolyten.* Nach Poggendorff's Methode wurden unter Anwendung eines Kapillarelektrometers die elektromotorischen Kräfte der Kombinationen von Zn, Cd, Pb, Sn, Cu, Ag in äquivalenten Lagg. einer großen Anzahl Elektrolyte gemessen. Das reichhaltige, vom Verf. mitgeteilte Zahlenmaterial läßt erkennen, daß die Potentialdifferenz eines Metalles gegen analoge Elektrolyte von der Natur des letzteren wenig abhängig ist, sich aber beträchtlich in den Fällen ändert, wo eine direkte Einw. des Elektrolyten auf das Metall wahrscheinlich ist. (R.A.L. **6**. 183—85. 1/3. Leipzig.) Nernst.

**F. Schütt**, *Über die Bestimmung der Molekularrefraktion fester chemischer Verbindungen in Lösungen derselben.* Es wurden mittels eines Spektrometers die Brechungskoeffizienten wss. Lagg. von Chlornatrium, variierend in ihrem Gehalte von 0—25% für die Linien des K, Li, H$\alpha$, Na, Th, H$\beta$, H$\gamma$ mit einer Genauigkeit bis

auf etwa eine Einheit der fünften Dezimale und gleichzeitig mit entsprechender Genauigkeit die D. der Lgg. gemessen. Zur Darst. der spez. Refraktion des in Lg. befindlichen NaCl eignet sich von den Formeln:

$$\frac{n-1}{d}, \quad \frac{n^2-1}{(n+2)d}, \quad \frac{n^2-1}{(n^2+x)d},$$

die letzte, von KETTELER kürzlich aufgestellte (**89.** I. 145), am besten, was nicht überrascht, da dieselbe eine passend zu wählende Konstante enthält; mit ihrer Hilfe läfst sich die spezifische Refraktion einer konzentrierten Chlornatriumlsg. bis auf $^1/_{100}$ ihres Betrages genau aus jeder beliebigen anderen Lg. mit über 1% Gehalt berechnen. Die spezifische Refraktion des Chlornatriums selber läfst sich aus nicht zu verdünnten Lgg. mit beträchtlicher Genauigkeit (bis auf etwa $^1/_{200}$) ableiten, ist jedoch keineswegs mit der spezifischen Refraktion des festen Chlornatriums identisch. Der Schluſs, daſs sich dieser Körper in Lg. im wesentlich andern Molekularzustande befindet, wie als fester Körper, liegt zwar nahe, kann jedoch bei der Unsicherheit über die Beziehung zwischen Refraktion u. Molekularkonstitution nicht mit Sicherheit gezogen werden.

Sowohl mit Hilfe der Refraktionskonstante, wie mittels der von PULFRICH (**90.** I. 205) vorgeschlagenen Beziehung zwischen Kontraktion und brechender Kraft läfst sich das Brechungsvermögen einer beliebigen Chlornatriumlsg. mit groſser Genauigkeit berechnen. (ZP. 5, 349—73. 29/4. LANDOLDT's Lab. Berlin.) NERNST.

**W. Hecht, M. Conrad** und **C. Brückner**, *Beiträge zur Bestimmung von Affinitätskoeffizienten. Vierte Abhandlung. Über den Einfluſs der Verdünnung auf die Geschwindigkeit der Ätherbildung.* Es wurde die Geschwindigkeit der Einw. von Methyljodid, Äthyljodid, Propyljodid, Oktyljodid, Cetyljodid, Äthylbromid auf Natriumäthylat und von Äthylbromid auf Kaliumäthylat bei Temperaturen variierend von 0 bis 36° u. bei Verdünnungsgraden $v = 1$ bis 80 [$v$ Anzahl der Liter, die je ein Gramm-Molekül der reagierenden Substanzen gelöst enthalten] untersucht. Als Lösungsmittel diente wie bei den früheren Verss. A. (**89.** II. 175. 899). Nachträglich stellt sich nun heraus, daſs die von den Vff. früher mitgeteilten Affinitätskoeffizienten in erheblichem Maſse von dem angewendeten Verdünnungsgrade abhängig sind; es beträgt derselbe bei der Einw. von Methyljodid auf Natriumäthylat z. B. für $v = 2$ 0,00735, für $v = 20$ 0,01007, bei der gemeinschaftlichen Temperatur 12°. Für den Einfluſs der Verd. stellt sich als ein näherungsweise giltiges Gesetz heraus, daſs die Zunahme der Affinitätskoeffizienten proportional der Zunahme der Logarithmen der Verdünnungen ist. Der Proportionalitätsfaktor in dieser Beziehung hängt von der Natur der reagierenden Substanzen ab. Bei den Jodiden des Methyls, Äthyls, Propyls, Oktyls, Cetyls muſs man die Verd. von 1 auf das bez. 158,4, 44,8, 18,84, 18,84, 18,84fache steigern, um eine doppelte Reaktionsgeschwindigkeit zu erzielen. Der Affinitätskoeffizient $k$ bei der Temperatur $t$ und dem Verdünnungsgrade $v$ beträgt, denselben für $t = 0$ u. $v = 1$ $k_0$ gesetzt, allgemein:

$$k = k_0 10^{\alpha t}(1 + \lambda \log. v).$$

Der Koeffizient $\alpha$ trägt dem Einfluſs der Temperatur, $\lambda$ dem Einfluſs der Verd. Rechnung. Während OSTWALD für die Reaktionsgeschwindigkeit der Säuren einen von der Natur derselben unabhängigen Einfluſs der Verd. fand, ändert sie sich hier mit der Beschaffenheit des Alkyljodids. (ZP. 5. 289—311. 29/4. Aschaffenburg.) NERNST.

**J. H. van't Hoff**, *Über feste Lösungen und Molekulargewichtsbestimmungen an festen Körpern.* Ausgehend von der Thatsache, daſs in einigen Fällen die kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen selbst bei groſser Verdünnung zu kleine Molekulargewichte liefern, und in der Meinung, daſs diese Abweichung von einem Mitkrystallisieren des gelösten Körpers mit dem ausfrierenden Lösungsmittel herrühre,

wird Vf. zur Annahme der Existenz *„fester Lösungen“* geführt. So befremdlich eine derartige Vermutung anfänglich erscheint, so sprechen doch eine grofse Anzahl Thatsachen für die Vergleichbarkeit von im festen Aggregatzustande befindlichen Gemischen mit den gewöhnlichen Lgg. Die Erscheinung, dafs zwei Fll. sich gegenseitig nur teilweise lösen, findet sich bei einigen isomorphen Gemischen wieder, bei denen das Mischungsverhältnis zwischen zwei gewissen Grenzen ausgeschlossen, nach beiden Seiten hin (Überschufs des einen oder des anderen) aber unbegrenzt ist. Der Löslichkeit zweier Fll. in allen Verhältnissen entspricht die Fähigkeit, z. B. der Alaune, in allen Verhältnissen zusammen zu krystallisieren. Die Fähigkeit, Mischkrystalle zu liefern, ist aber keineswegs auf isomorphe Substanzen beschränkt, sondern nach neueren Untersuchungen eine sehr allgemeine Erscheinung. Ferner berechtigt, zu einem Vergleich der festen Lgg. mit den flüssigen das in vielen Fällen unzweifelhafte, teils direkt, teils indirekt nachgewiesene *Diffusionsvermögen* fester Körper ineinander, sowie von Gasen durch feste Körper. Kohlenstoff dringt in heifses Eisen ein und vermag Porzellantiegel zu durchwandern; nach Versuchen von Spring wirkt festes Bariumsulfat und Natriumcarbonat bis zur Erreichung eines Gleichgewichtszustandes auf einmal ein, was ohne gegenseitige Durchdringung kaum möglich wäre. Die Thatsache, dafs feste Körper elektrolytisch leiten, spricht ebenfalls für die Möglichkeit einer Diffusion in ihnen, da nach Referent (88. 1343) Ionentransport u. Diffusionsvermögen im engsten Zusammenhange stehen. Als treibende Kraft bei der Diffusion mufs wie bei den Lgg. auch bei festen Körpern der *osmotische Partialdruck* des gelösten Körpers angenommen werden, und nichts hindert, die vom Vf. für die gewöhnlichen Lgg. aufgestellte Theorie auch auf die festen Körper zu übertragen.

Eine in einem festen Körper gel. Substanz befindet sich also unter dem gleichen Drucke, wie wenn wir das Lösungsmittel uns entfernt u. den gel. Stoff den gleichen Raum als Gas erfüllend zurückbleibend denken. Alle die für die gewöhnlichen Lgg. abgeleiteten Gesetze lassen sich auf die festen übertragen, somit auch die Methoden der Molekulargewichtsbestimmung. Die Maximaltension des festen Lösungsmittels mufs dem Molekulargehalt an gel. Substanz entsprechend abnehmen; könnte man eine feste Lösung herstellen, die sich beim Schmelzen das Lösungsmittel rein im flüssigen Zustande abscheidet, so müfste der Erniedrigung entsprechend, welche die Maximaltension des festen Lösungsmittels durch Auflösen einer fremden Substanz erfahren hat, der Schmelzpunkt desselben steigen. Dieser Fall dürfte jedoch kaum zu realisieren sein, weil der gel. Körper sich im allgemeinen zwischen fester und flüssiger Substanz teilen wird. Findet hierfür ein konstantes Teilungsverhältnis statt, so mufs der gel. Körper in fester wie flüssiger Lg. das gleiche Molekulargewicht besitzen. Nach Messungen Eykman's kommt dem in Phenol gel. m-Kresol eine um einen konstanten Bruchteil verkleinerte Gefrierpunktsdepression zu; es läfst sich dieser Umstand durch die Annahme erklären, dafs aus dieser Lg. nicht reines Phenol, sondern ein Gemisch von Phenol und m-Kresol ausfriert, doch so, dafs in der festen Lösung die Konzentration des letzteren Körpers proportional der Konzentration in der flüssigen Lg. ist. Daraus wäre dann auf Gleichheit der Molekulargröfse des auskrystallisierten und des in Lg. befindlichen m-Kresols zu schliessen. Besitzt der gel. Körper in fester Lg. eine eigene Tension, welche der Konzentration desselben in der festen Lg. proportional ist, gilt also mit anderen Worten Henry's Absorptionsgesetz für jenen, so mufs der gel. Körper in der festen Lg. das gleiche Molekulargewicht besitzen wie als Gas. Wasserstoff löst sich im bis zur Formel $PdH_2$ entsprechend an H gesättigten Palladiumschwamm dem äufseren Drucke proportional; folglich kommt dem im festen $PdH_2$ gel. H dieselbe Molekulargröfse wie dem gasförmigen ($H_2$) zu — *die erste Molekulargewichtsbestimmung eines Körpers im festen Zustande!* (ZP. 5. 322—39. 29/4. [Februar.] Amsterdam.) Nernst.

**V. von Türin**, *Gedanken über eine vielleicht vorhandene Möglichkeit, Molekular-*

*gewichte der Metalle nach zwei neuen Methoden zu bestimmen.* Auf sicherer thermodynamischer Grundlage ruhende, jedoch leider experimentell nur schwierig verwendbare Betrachtungen leiten den Vf. zu Formeln, welche die DD. eines flüssigen, sowie eines in einem flüssigen Metalle gel. zweiten Metalles in Beziehung zu der elektromotorischen Kraft einiger einfachen Kombinationen dieser Metalle mit Lsgg. von aus ihnen gebildeten Salzen in Beziehung setzen. Eine kurze Wiedergabe der rein mathematischen Arbeit ist nicht möglich; der Gedankengang ist im wesentlichen der, daſs die elektromotorische Kraft eines aus zwei Amalgamen verschiedener Konzentration kombinierten galvanischen Elementes die Arbeit miſst, deren es zur Überführung des Metalles mittels Verdampfung aus einem Amalgame zum anderen bedarf. (ZP. **5**. 340—48. 29/4.) NERNST.

**R. Nasini**, *Natur des osmotischen Druckes.* Die Notiz enthält eine Mitteilung über die Behandlungsweise, welche Vf. in seinen Vorlesungen über physikalische Chemie obigem Gegenstande hat angedeihen lassen. Besonders eingehend werden die PFEFFER'schen Versuche und ihre Beweiskraft für die Gültigkeit der VAN'T HOFF'schen Formel:

$$pV = RT$$

diskutiert. (RAL. **6**. 175—82. 1/3.) NERNST.

**C. Willgerodt**, *Beitrag zur Kenntnis der Stereochemie von Verbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe.* Die von BEHREND (**90**. I. 660) ausgesprochene Ansicht, daſs von den 5 Affinitäten des Stickstoffs sich 3 in einer Ebene und 2 zu beiden Seiten derselben befinden, ist nichts als ein anderer Ausdruck für die vom Vf. vorher (**88**. 1030; **90**. I. 662) aufgestellte Ansicht, daſs sich die 5 Affinitäten des Stickstoffs in den Ecken eines Doppeltetraeders befinden. Wenn aber BEHREND annimmt, daſs das $NH_3$ einen positiven u. einen negativen Pol besitze, von denen der eine beim Salmiak das Chlor, der andere den Wasserstoff binde, so sprechen dagegen manche Verhältnisse bei analogen Verbb. der anderen Elemente der Stickstoffgruppe. Wenn $PH_3$ mit dem positiven Pol J mit dem negativen H im Jodphosphonium bindet, so dürfte $PCl_3$ nicht 2 positive Pole haben, mit denen es 2 Cl unter Bildung von $PCl_5$ an sich zieht; auch wäre die Existenz der Verbb. $As(CH_3)_2JCH_3$, $As(CH_3)_2CH_2CH_3$ u. $As(CH_3)_2JJ$ mit der Annahme eines positiven und eines negativen Pols bei dem $As(CH_3)_3$ nicht zu vereinigen. (Jpr. [2.] **41**. 526—28. März. Freiburg i. B.) BODLÄNDER.

## Anorganische Chemie.

**Souchaire**, *Entfärbung von Ammoniumjodidlösungen.* Das Jodammonium des Handels ist oft zers. und durch freies Jod gelb gefärbt. Diese Färbung läſst sich durch Schütteln der Lsg. mit Kartoffelstärke entfernen; es bildet sich unl. Jodstärke, welche durch Filtration fortgeschafft wird. (Bull. Soc. Pharm. Sud-Ouest; JPCh. [5.] **21**. 77—78. 15/1.) PROSKAUER.

**Bayet**, *Entfärbung von zersetztem Jodammonium.* Vf. bringt das trockene Jodammonium, welches eine gelbe Farbe besitzt, in einem Exsiccator mit Ammoniakdämpfen zusammen, die er aus Salmiakgeist oder Ammoniumcarbonat, bez. einer Mischung von Kalk und einem Ammoniumsalze entwickelt. (Rep. Pharm. 1890. 10/3; JPCh. [5.] **21**. 557—58. 15/5.) PROSKAUER.

**Alex. Naumann**, *Darstellung von Bromwasserstoff.* Vf. weist darauf hin, daſs das von RECOURA (**90**. I. 929) empfohlene Verfahren für diesen Zweck von ihm bereits 1876 (B. **9**. 1574) empfohlen worden sei. (ChZ. **14**. 655. 17/5.) SACHSSE.

**Bogussky**, *Über die galvanische Leitungsfähigkeit des Stickstofftetroxyds.* Die galvanische Leitungsfähigkeit der flüssigen Verb. ist überhaupt klein und nimmt von

0—18° stark ab, fällt sodann allmählich bis 70°. Während des Zerfalles von $N_2O_4$ zu $NO_2$ nimmt die Leitungsfähigkeit bedeutend zu. Die Unters. wird fortgesetzt. (Ž. **21**. I. 451. 7(19)/9. 89. Warschau.). JANEČEK.

**K. Preis**, *Beiträge zur Kenntnis der Arsenverbindungen*. Beim Erhitzen von Arsentrioxyd mit einer Lsg. von Schwefelnatrium (1 MlgtAs$_2$O$_3$ : 2 Mlgt.Na$_2$S) entstehen neben braunem *Arsen* und *normalem Natriumarseniat*, $Na_3AsO_4.12H_2O$, folgende *Natriumoxysulfarseniate:* 1) *Normales monosulfarsensaures Natron*, $Na_3AsSO_3.12H_2O$, farblose, säulenförmige Kryställchen, wird durch verd. Schwefelsäure oder Salzsäure in arsenige Säure und Schwefel zersetzt, giebt mit überschüssigem Silbernitrat Nd. von Schwefelsilber und Silberarseniat, mit Chlorbarium weifsen Nd. 2) *Sekundäres monosulfarsensaures Natron*, $Na_2HAsSO_3.8H_2O$, asymmetrische, tafelförmige, wasserhelle Krystalle, ll. in W., verhält sich gegen HCl, $H_2SO_4$ und $AgNO_3$ wie das vorige Salz, giebt mit Chlorbarium keinen Nd., dagegen nach einiger Zeit Ausscheidung von farblosem, krystallisierendem Salz, $BaHAsSO_3.10H_2O$. 3) *Normales disulfarsensaures Natron*, $Na_3AsS_2O_2.10H_2O$, farblose, rhombische, flachprismatische Krystalle, ll. in W., giebt mit $BaCl_2$ einen weifsen, krystallinisch werdenden Nd. von $Ba_3As_2S_4O_4.4H_2O$. 4) *Normales Natriumpentasulftetraarseniat*, $Na_{12}.As_4S_5O_{11}.48H_2O$, farblose, säulenförmige Krystalle, l. in W. — Verwendet man bei obiger Rk. des Arsentrioxyds mit Schwefelnatrium eine geringere Menge des letzteren, z. B.: 1MlgtAs$_2$O$_3$ : 1MlgtNaHS, so erhält man als Hauptreaktionsprodd. Arsendisulfid, $As_2S_2$, Dinatriumarseniat $Na_2HAsO_4.7H_2O$, und ein in roten, tafelförmigen Krystallen anschiefsendes Salz, dessen Eigenschaften fast durchweg mit dem von H. NILSON (Jpr. [2.] **14**. 10 ff.) beschriebenen trisulfarsensauren Natron, $Na_2O.2As_2S_2O_2.7H_2O$, übereinstimmen. Dieser rote, in hexagonalen Täfelchen krystallisierende Körper besitzt nach Vf. nicht die ihm von NILSON zugeschriebene Zusammensetzung, sondern ist ein oxysulfarsensaures Salz, in welchem neben Natron auch *Arsendisulfid als schwach basischer Bestandteil* enthalten ist, und erhält die Formel:

$$4Na_2O.6As_2S_2.3As_2S_4O.30H_2O.$$

Hierfür spricht a) die rote Farbe (Präexistenz des $As_2S_2$ wahrscheinlich), b) die Zersetzung durch Natronlauge nach der Gleichung:

$$4Na_2O.6As_2S_2.3As_2S_4O + 10NaOH = 6Na_2AsS_2O_2 + 6As_2S_2 + 5H_2O$$

und ferner c) die Bildung und teilweise Abscheidung von Arsendisulfid bei der Darstellung der granatroten Verb. — Hinsichtlich des Verhaltens von Natriumsulfarseniat $Na_3AsS_4.8H_2O$ zu den Salzlsgg. einiger Schwermetalle fand Vf. folgendes: 1) Überschüssiges Silbernitrat liefert mit Natriumsulfarseniat Schwefelsilber und nach Neutralisation mit Ammoniak arsenigsaures Silberoxyd; war vor der Fällung mit $AgNO_3$ Ammoniak zugesetzt worden, so entsteht neben Schwefelsilber Silberarseniat (prädisponierende Rk). Künstlicher *Proustit*, $Ag_3AsS_3$, wurde durch Zusatz von Silbernitrat zu mit Cyankalium versetzter Natriumsulfarseniatlsg. in roten Kryställchen erhalten. 2) Mit Mercurichlorid giebt Natriumsulfarseniat einen orangegelben Nd. von *Mercurisulfarseniat*, $Hg_3(AsS_4)_2$. 3) Kupfersulfatlsg. (2Gwt.$Na_3AsS_4.8H_2O$ : 3Gwt.$CuSO_4.5H_2O$) giebt Nd. von rotbraunem *Cuprisulfarseniat*, $Cu_3(AsS_4)_2$, welches beim Erhitzen unter Luftabschluſs Schwefelarsen, Schwefel und dunkelgraues, krystallin. *Cuprosulfarseniat*, $Cu_3AsS_4$, liefert. 4) Mit Zinkvitriollsg. und überschüssig. Natriumsulfarseniat entsteht das gelblich krystallin. *Natriumzinksulfarseniat*, $NaZnAsS_4.4H_2O$; ist Zinkvitriol im Verhältnis 3 : 2, so erhält man lichtgelbes *Zinksulfarseniat*, $Zn_3(AsS_4)_2$, bei grofsem Überschuſs von Zinksulfatlsg. dagegen Nd. von *Schwefelzink*. Im allgemeinen entstehen daher bei Überschuſs des Natriumsulfarseniats Ndd. der betreffenden Metallsulfarseniate, bei überschüssigem Metallsalz aber die zugehörigen Sulfide. Mit Cyankalium und überschüssigem Natriumsulfarseniat scheinen aufser den Silbersalzen (s. o.)

auch andere Metallsalze unter Reduktion zu sulfarsenigsauren Salzen zu reagiern. (A. **257**. 178—203. 22/4. [4/1.] Prag. Anorg. Lab. d. böhm.-techn. Hochsch.) WAGNER.

**Wyndham R. Dunstan** und **T. S. Dymond**, *Eine Untersuchung über die Bedingungen, unter welchen Wasserstoffsuperoxyd von Äther gebildet wird.* Der angewandte Ä. war nach den gewöhnlichen Methoden gereinigt worden und auſserdem noch durch wiederholtes Schütteln mit wss. verd. Chromsäurelsg. *Reiner Ä. giebt weder im Ggw., noch in Abwesenheit von W. Wasserstoffsuperoxyd weder im Licht, noch im Dunkeln.* Die Temperatur war bei den Versuchen 15—25°. Ä. aus denaturiertem (methylated) A. bereitet, enthält, wenn er einige Zeit aufbewahrt wird, Wasserstoffsuperoxyd; es bildet sich aber aus diesem Ä. kein $H_2O_2$, wenn er vorher mit wss. Chromsäurelsg. geschüttelt wird. Weder W. noch verd. $H_2SO_4$, bilden $H_2O_2$, wenn sie in Berührung mit Luft belichtet werden. $H_2O_2$ wird gebildet, wenn Ozon in Ggw. von W. auf Ä. einwirkt. Wenn während der langsamen Verbrennung von Ä. in Ggw. von W. gewisse Bedingungen (?) innegehalten werden, so entsteht $H_2O_2$. Bei schwacher Rotglut wirkt Sauerstoff auf Ä. ähnlich, wie bei gewöhnlicher Temperatur Ozon auf Ä. wirkt. (LChS. [1/5.*]; ChN. **61**. 237. 16/5.) BODLÄNDER.

**H. Causse**, *Über das Dicalciumphosphat.* Um das Dicalciumphosphat zu erhalten, l. man 50 g Monocalciumphosphat in 1 l W., fügt 25 g Eg. hinzu, filtriert u. versetzt die Lsg. mit einigen ccm Kalium-, Natrium- oder Ammoniumacetat. Nach einigen Tagen haben sich Krystalle abgesetzt, welche aus dem Dicalciumsalze bestehen. Ein in Rhomboëdern krystallisierendes Salz gewinnt man auch, sobald 1500 ccm einer kalt gesättigten Natriumphosphatlsg. mit 500 ccm einer Calciumchloridlsg. und 100 ccm Salzsäure versetzt und in diese Mischung einige Tropfen von Acetatlsgg. eingeführt werden. Diese letztere Rk. beweist, daſs es sich hier um eine Frage des Gleichgewichtes handelt, da das Dicalciumphosphat sich trotz des Überschusses der Säure bildet und absetzt. Das Salz krystallisiert mit 2 Mol. W. u. wird durch Milchsäure in der Kälte in das Monocalciumphosphat umgewandelt, welches nur bei einem Überschusse der Säure bestehen bleibt. Das dabei gebildete Dicalciumlaktat zersetzt sich beim Erhitzen der Lsg. wieder unter Rückbildung von Diphosphat. Löst man, wie die Pharm. Gall. angiebt, Zucker in einer Laktophosphatlsg., so geschieht es oft, daſs ein Teil des Phosphates sich abscheidet, sobald man die Lsg. in der Wärme vornimmt. In der Kälte l. sich eine gewisse Menge auf, aber der Sirup bleibt lange opalescirend. Man vermeidet aber die Fällung, wenn man das Phosphat in der in ca. ihrem vierfachen Vol. W. gel. Milchsäure l. und dann den Sirup hinzufügt. Es entsteht zwar anfangs, solange die Zuckerlsg. noch warm ist, eine Trübung, dieselbe verschwindet aber bald. (JPCh. [5.] **21**. 544—47. 15/5. Orleans.) PROSKAUER.

**W. M. Burton** und **L. D. Vorce**, *Bestimmung des Atomgewichtes des Magnesiums aus der Zusammensetzung seines Oxydes.* Nach der von BURTON u. MORSE beim Zink angewandten Methode (**88**. 1167) ermittelten Vff. das Atomgewicht des Magnesiums, indem sie das Metall durch Destillation im Vakuum reinigten, eine gewogene Menge durch verd. $HNO_3$ in Lsg. brachten, das Nitrat durch Glühen in das Oxyd überführten und dieses wogen. Die Destillation erfolgte in einer evakuierten Glasröhre, so daſs sich das Metall an den kälteren Stellen derselben niederschlug. An der Stelle, die erhitzt wurde, befand sich zum Schutze der Röhre und, damit kein Magnesiumsilicid gebildet würde, eine in die Glasröhre eingeschobene, an der einen Seite geschlossene Röhre aus Eisen. Mit diesem geht Magnesium keine Verb. ein. Wo sich das Magnesium niederschlug, bildete sich eine Schicht von $Mg_2Si$, die das Glas vor weiterem Angriffe schützte. Das Magnesium wurde in einzelnen Fällen schön krystallisiert erhalten, und zwar nach WILLIAMS in hexagonalen Krystallen (P, 0P, $\infty$P), deren Winkel das Verhältnis a : c = 1 : 1,6202 ergaben. Danach steht Mg dem Beryllium (a : c = 1 : 1,5802) näher, als dem Zink (1 : 1,3567). Als Mittel

aus zehn Verss. ergab sich das Atomgewicht von Mg im Maximum zu 24,228, im Minimum zu 24,195, im Mittel zu 24,211, bezogen auf O = 15,95. (AmCh. **12**. 219 bis 226. Febr. Cleveland, Ohio.) BODLÄNDER.

**H. N. Warren**, *Borsilber*. Borhaltiges Silber entsteht bei Reduktion von Silberborat mit Holzkohle oder bei Erhitzung von Kaliumborofluorid mit Silber und Natrium. Den gröſsten Borgehalt nahm Silber auf, als es mit Borsäureanhydrid und Magnesium auf Weiſsglut erhitzt wurde, wobei die M. mit einem schweren eisernen Deckel bedeckt war. Vf. glaubt, daſs der Druck die Verb. des Bors mit dem Silber befördert habe. Die Legierung enthielt 6% Bor, hatte eine gelbliche Farbe, löste sich nur schwer in $HNO_3$ und wurde von Schwefeldampf wenig angegriffen. (ChN. **61**. 231—32. Liverpool.) BODLÄNDER.

## Organische Chemie.

**Robert Otto** und **Georg Holst**, *Zur Kenntnis des α-Dichlorsubstitutes der symmetrischen Dimethylbernsteinsäure*. Durch Einw. von Chlor auf Propionitril entstehen etwa 81% der theoretischen Ausbeute an einem Gemische von flüssigem und starrem Propionitril, F. bez. 104—107° und 73—74°, und zwar durchschnittlich 44% flüssiges und 37% festes Prod. Das fl. geht bei Erhitzung mit verd. $H_2SO_4$ leicht in α-Dichlorpropionsäure über. Die Säure wird zweckmäſsig mit fein zerteiltem Silberpulver 10—12 Stdn. bei K. des Benzols digeriert, aus dem Reaktionsprod. wird nach den ersten 4—6 Stdn. die Dichlordimethylbernsteinsäure mit Ä. ausgezogen und die Mutterlauge wird durch Digerieren mit erneuten Mengen Silber auf Pyrocinchonsäure verarbeitet. Es gelang nicht, die α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure mittels ihres Anhydrids in eine geometrisch isomere Verb. überzuführen. Das Anhydrid wird durch alkohol. $NH_3$ in das Ammoniumsalz der *α-Dichlor-s-dimethylsuccinaminsäure*, $C_6H_9Cl_2NO_3.NH_3$, verwandelt; das Salz spaltet beim Erhitzen der alkoh. Lsg. $CO_2$ und Salmiak ab und geht in das bei 108° schm. *Amid* der *Chlortiglinsäure* über. Beim Erwärmen einer wss. Lsg. des Natriumsalzes der Dichlordimethylbernsteinsäure entstehen nebeneinander Methyläthylketon, K. 76—78°, und ein Gemisch zweier *geometrisch isomerer α-Methyl-β-chlorkrotonsäuren*, $C_5H_7ClO_2$, von denen die eine bei 73° schm und in wasserhellen, gerade auslöschenden Säulen krystallisiert, während die andere vom F. 55° in W. weniger l. ist und nach KLOOS triklin, vielleicht aber auch monoklin krystallisiert. Beim Erhitzen der freien Dichlordimethylbernsteinsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 120—130° entsteht neben Methyläthylketon nur die bei 75° schm. Säure. Letztere Säure ist identisch mit der von RÜCKER aus Methylacetessigester und Phosphorpentachlorid dargestellten Methylkrotonsäure. Bei Erhitzung der α-Methyl-β-chlorkrotonsäure auf 140—150° wird $CO_2$ abgespalten, und es bildet sich wahrscheinlich ein Dichlorbutan. Bei niedrigerer Temperatur findet eine Einw. nicht statt. Die beiden geometrisch isomeren Säuren müssen die Strukturen:

$$\begin{array}{l} CH_3-C-Cl \\ \quad\;\; \| \\ CH_3-C-COOH \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH_3-C-Cl \\ \quad\;\; \| \\ COOH-C-CH_3 \end{array}$$

besitzen; eine Überführung der einen Säure in die andere gelang nicht. (Jpr. **41**. 460—83. Febr. Braunschweig.) BODLÄNDER.

**C. Willgerodt** und **S. Schiff**, *Beiträge zur Kenntnis des Acetonchloroforms, Chlorisobuttersäuretrichlorids und des Acetonchloroformäthers*. Acetonchloroform setzt sich beim Erwärmen mit konz. $H_2SO_4$ nach der Gleichung um:

$$2C_4H_7OCl_3 + 8H_2SO_4 = C_6H_9O_6Cl + 2CO_2 + 5HCl + 8H_2O + 8SO_2.$$

Der Körper $C_6H_9O_6Cl$ ist eine zweibasische Säure; F. 31,5°, K. 183°; mit Barium,

LIBRARY OF THE UNIVERSITY

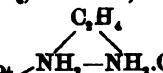
Blei und Kupfer bildet sie Salze mit 2 Mol. W. Vff. fassen dieselbe als *Chlorhydroxyätherpropionsäure*, $\begin{matrix} H_3C\diagdown & & \diagup CH_3 \\ HO-C.O.C & - & Cl \\ HO_2C\diagup & & \diagdown CO_2H \end{matrix}$ auf. Bei Erwärmung mit Kalilauge wird ihr Chlor durch Hydroxyl ersetzt, und es entsteht *Ätheräthylidenmilchsäure*, $\begin{matrix} H_3C\diagdown & & \diagup CH_3 \\ HO_2C-C.O.C & - & CO_2H \\ HO\diagup & & \diagdown OH \end{matrix}$, eine in Ä. und in W. ll. sirupöse Fl.

Durch konz. $H_3PO_4$,HCl,$HNO_3$ wurde aus Acetonchloroform keine wohl charakterisierte Verb. gebildet; Kalilauge verwandelt es in $\alpha$-Oxyisobuttersäure. Trägt man Acetonchloroform in Anilinkaliumanilinlsg. ein, so entstehen Phenylcarbamin und Aceton. Jod bewirkt in Ggw. von Kalilauge Bild. von Jodoform, Kaliumacetat, CO, KCl, KJ und W.; Brom wirkt ähnlich. Eine Ersetzung des Chlors im Acetonchloroform durch Alkyle mittels Jodmethyl und Natrium oder Zinkäthyl gelang nicht. Durch Einw. von Natriumacetessigester in alkohol. Lsg. auf Acetonchloroform entstehen *Oxyisopropyl-β-chlormonoäthylesterglutarsäure*, $C_{10}H_{17}O_5Cl$, ein bei 175 bis 178° sd. Öl, ferner *Oxyisopropylformyldiäthylestertriacetsäure*, $C_{14}H_{24}O_7$, ein bei 62° schm., aus Ä. in feinen Nadeln krystallisierender Körper, und *Oxyisopropylformyltriacetsäure*, $C_{10}H_{16}O_7$.

Das Chlorisobuttersäuretrichlorid geht beim Kochen mit Bzl. und Aluminiumchlorid in *unsymmetrisches Dimethyltetraphenyläthan*, $H_5C_6-\begin{matrix} CH_3 & C_6H_5 \\ | & | \\ C & C \\ | & | \\ CH_3 & C_6H_5 \end{matrix}-C_6H_5$, K.272°, über. Wird Acetonchloroformäther, $(Cl_3C)(CH_3)_2C.O.C(Cl_3)(CH_3)_2$, mit Aluminiumchlorid und Bzl. am Rückflufskühler gekocht, so entsteht *Tetramethylhexaphenyläthyläther*, $\begin{matrix} H_3C\diagdown & & \diagup CH_3 \\ (H_5C_6)_3C-C-O-C & - & C(C_6H_5)_3 \\ H_3C\diagup & & \diagdown CH_3 \end{matrix}$, ein bei 262° sd. Öl. Bei längerem Kochen von Acetonchloroform mit alkohol. Kalilauge entstand die Verb. $C_{10}H_{17}Cl_3O_3$, ein bei 166° sd. Öl, welches Vff. für tertiären *Ätherisobutyrtrichloridisobuttersäureäthylester*, $(Cl_3C)(H_3C)_2C-O-C(CH_3)_2CO_2C_2H_5$, ansprechen. Der Ester läfst sich ohne Chlorabspaltung verseifen, und es bildet sich das Kalisalz der tertiären Ätherisobuttersäuretrichloridisobuttersäure, $(Cl_3C)(CH_3)_2C-O-C(CH_3)_2CO_2K$. (Jpr. [2.] **41**. 515–26. März. Freiburg i. B.) BODLÄNDER.

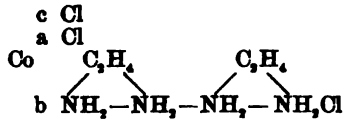
**S. M. Jörgensen**, *Zur Konstitution der Kobaltbasen* I. BLOMSTRAND hatte in seiner „Chemie der Jetztzeit" und später angenommen, dafs das Kobaltatom vier verschiedene Valenzen besitze, $Co\begin{matrix} c \\ a \\ b \\ d \end{matrix}$, dafs in dem Doppelatom zumeist die Bindung durch die Valenzen d bewirkt werde, dafs es also die Form $Co\begin{matrix} c & c \\ a & a \\ b & b \\ \alpha & -d \end{matrix}Co$ besitze, und dafs in dem zweiwertigen Kobaltatom nur die Valenzen a u. b zur Wirk. kommen. Wenn in den Dichloro- und Dibromopraseosalzen auf ein Metallatom zwei Chloratome in der eigentümlichen Weise gebunden sind, dafs die Halogene nicht durch Silbersalze gefällt werden, so wäre das dahin zu erklären, dafs diese Halogene bei ihnen an den Stellen c und d gebunden sind, und dafs die Bindung der beiden Kobaltatome bei a oder bei b stattfinde. Nun haben aber NILSON und PETTERSON für das Chromichlorid nachgewiesen (**88**. 1328), dafs dessen DD. zu der einfachen Formel $CrCl_3$ führt; aus Gründen der Analogie ist anzunehmen, dafs auch das Kobaltatom als dreiwertig zu betrachten ist, und dafs es nur die Valenzen c, a und b be-

sitzt, also $Co^{III}\begin{smallmatrix}c\\a\\b\end{smallmatrix}$. Es haben also die Purpureo-, Roseo-, und Luteosalze nur halb so grofse Molekularformeln, als früher angenommen wurde. Das an C gebundene Chloratom hat schwächer elektronegative Eigenschaften als gewöhnlich. Es kann aber nicht angenommen werden, dafs noch eine zweite Valenz des Kobalts, a oder b, von der Art ist, dafs das damit verbundene elektronegative Radikal seine gewöhnlichen Eigenschaften verliert, weil ja dann die zwei Chloratome im Kobaltochlorid sich gegen Silbernitrat verschieden verhalten müfsten. Wenn trotzdem in den Praseo- und Violeosalzen zwei elektronegative Radikale sich so verhalten, als wenn sie mit einem stark elektronegativen Metall verbunden seien, so ist das dadurch zu erklären, dafs in diesen Salzen die Gruppe — $NH_2.NH_2.NH_2.NH_2$ — vorkommt, die in Verb. mit einer Valenz des Kobalts ein Ammonium bildet, dessen stark elektropositiver Charakter die beiden anderen Valenzen so beeinflufst, dafs sie einen elektronegativen Charakter erhalten. Dafs wirklich in allen diesen Verbb. die bisher angenommene Molekularformel zu halbieren ist, dafs also nur ein trivalentes Kobaltatom im Molekül vorhanden ist, geht auch aus noch nicht veröffentlichten Gefrierpunktsbestimmungen hervor, die Jul. Petersen mit Lsgg. dieser Salze nach der Raoult'schen Methode angestellt hat. Es ergeben die Verss. von Petersen ferner, dafs auch das Platosemidiaminchlorid die einfache Formel $ClPt(C_2H_4N_2H_4)Cl$ besitzt, dafs ihm also, da

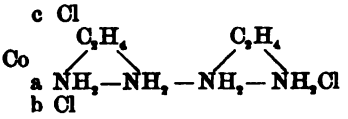


es zweifellos eine Semidiaminverb. ist, die Formel $Pt\begin{smallmatrix}<\\Cl\end{smallmatrix}\begin{smallmatrix}C_2H_4\\NH_2—NH_2.Cl\end{smallmatrix}$ zukommt. Das Äthylendiamindichlorpraseokobaltchlorid u. das isomere Violeosalz haben nach Jul. Petersen's Bestimmungen ebenfalls Moleküle mit nur einem Metallatom, also die Formeln I und II:

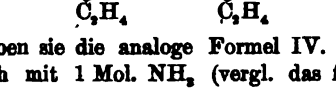
I



II

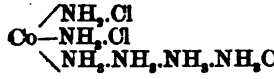


Es folgt daraus die Notwendigkeit, eine gewisse Verschiedenheit auch für die zwei Valenzen des zweiwertigen Kobaltatoms anzunehmen. Beim Kochen wss. Lsgg. mit Äthylendiamin gehen das Praseo- und das Violeosalz in das nämliche Äthylendiaminluteokobaltchlorid über, dem demnach die Formel:



zukommt. Unter der notwendigen Annahme, dafs die *Luteosalze* des Äthylendiamins analog mit denen des $NH_3$ konstruiert sind, folgt für die letzteren die Formel III, und da die *Roseosalze* aus den Luteosalzen durch Ersatz von $NH_3$ durch ein $H_2O$ hervorgehen, haben sie die analoge Formel IV. Das Äthylendiaminpraseokobaltchlorid vereinigt sich mit 1 Mol. $NH_3$ (vergl. das folgende Ref.) zu einem Purpureosalze; für die Purpureosalze ergiebt sich daraus die Formel V:

III



IV

V

(Jpr. 41. 429—39. Febr. Kopenhagen.) Bodländer.

S. M. Jörgensen, *Über Metalldiaminverbindungen* (89. I. 214). IV. Durch ein-

fache Umsetzung der Lsg. des *Äthylendiamindichlorpraseokobaltchlorides* mit *Platinchlorür* entstand das Salz $2(Cl_2.Co^3.[NH_2.C_2H_4]_2.Cl)PtCl_2$; mit Natriumdithionat wurde das wl. *Dithionat*, $(Cl_2.Co[C_2H_4N_2H_4]_2)_2.S_2O_6$, mit HBr das *Bromid*, $Cl_2.Co(C_2H_4N_2H_4)_2.Br$, gebildet.

V. Von *Äthylendiamindibromopraseokobaltsalzen* wurden dargestellt das *Bromid* $Br_2.Co(C_2H_4.N_2H_4)_2.Br$, dessen HBr-Verb. $Br_2.Co(C_2H_4N_2H_4)_2.Br.HBr.2H_2O$, das *Nitrat* $Br_2.Co(C_2H_4.N_2H_4)_2.NO_3$, das *Platinchloriddoppelsalz* $2(Br_2.Co[C_2H_4.N_2H_4]_2.Cl)PtCl_4.3H_2O$, das *Platinbromiddoppelsalz*, $2(Br_2.Co[C_2H_4.N_2H_4]_2.Br)PtBr_4$, das *Quecksilberbromiddoppelsalz*, $Br_2.Co[C_2H_4.N_2H_4]_2.Br.HgBr_2$, und das *Dithionat*, $(Br_2.Co[C_2H_4.N_2H_4]_2)_2.S_2O_6$.

VI. Durch Erhitzen oder längeres Stehenlassen von wss. Lgg. des Dichloropraseochlorides entsteht ein violettes Salz, aus dem eine Reihe von mit den Praseosalzen isomeren *Dichlorovioleokobaltsalzen* hervorgeht (vergl. das vorstehende Referat). Dargestellt wurden das *Chlorid* $Cl_2.Co^3.[C_2H_4.N_2H_4]_2.Cl$, dessen *Platinchloridverbindung* $2Cl_2.Co[C_2H_4.N_2H_4]_2.Cl.PtCl_4$, die *Platinchlorürverbindung* $2Cl_2.Co[C_2H_4.N_2H_4]_2.Cl.PtCl_2$, das *Quecksilberchloriddoppelsalz*, $Cl_2.Co[C_2H_4.N_2H_4]_2.Cl.HgCl_2$, das *Nitrat* $Cl_2.Co[C_2H_4.N_2H_4]_2.NO_3$, und das *Dithionat*, $(Cl_2.Co[C_2H_4.N_2H_4]_2)_2.S_2O_6$.

VII. Wird das Äthylendiamindichloropraseochlorid mit $NH_3$ versetzt, so vereinigt sich das $NH_3$ mit dem Praseosalze zu einem Chloropurpureosalze, welches sowohl $NH_3$ als Äthylendiamin enthält. Bei Anwendung von zuviel $NH_3$ entsteht daneben ein orangegelbes Salz, wahrscheinlich ein Luteosalz. Von dem *Ammoniäthylendiaminchloropurpureokobaltchlorid*, $Cl.(Co^3.NH_3[C_2H_4.N_2H_4]_2).Cl_2.2H_2O$, fällt Silbernitrat aus der wss. Lsg. nur $^2/_3$ des Chlors; indem mit Natronlauge übersättigten Filtrate davon entsteht ein Roseosalz, aus dem der Rest des Chlors beim Übersättigen mit $HNO_3$ als Chlorsilber ausfällt. Von dem Aminäthylendiaminchloropurpureokobaltchlorid wurden dargestellt die *Platinchloridverbindung* $Cl(Co.NH_3[C_2H_4.N_2H_4]_2.Cl_2.PtCl_4.H_2O$, die wasserfreie *Platinchlorürverbindung*, das *Nitrat* $Cl(Co.NH_3[C_2H_4.N_2H_4]_2).2NO_3$, und das in hoch- bis karmoisinroten dichroitischen Säulen krystallisierende *Dithionat*.

Das Dichlorovioleochlorid geht bei Behandlung mit $NH_3$ in dasselbe Purpureochlorid über, wie das Praseosalz. (Jpr. **41**. 440—59. Febr. Kopenhagen.) Bodl.

**J. H. Washburn** und **B. Tollens**, XII. *Über die Abscheidung von krystallisiertem Rohrzucker aus dem Maiskorn.* Bezüglich dieses Auszuges aus der Inaug.-Diss. von J. H. Washburn (Göttingen 1889) und einer ausführlichen Abhandlung in JLw. **37**. 508—24. 7/2. wird auf C. **90**. I. 549—50 verwiesen. Hinzugefügt sei, daſs mittels der Strontianfällungsmethode aus 650 g reifem amerikanischen Süſsmais 6 g, und aus 1400 g badischem Mais 1,1 g weiſser, krystallinischer Rohrzucker erhalten wurden. (A. **257**. 156—60. 22/4. [16/2.] Göttingen. Agrikult.-chem. Univ.-Laborat.) Wachter.

**E. Parcus** u. **B. Tollens**, *Über die Mehr- oder Wenigerdrehung (Multirotation oder sog. Birotation und Halbrotation) der Zuckerarten.* Unter Multirotation oder Birotation oder Mehrdrehung versteht man die bei Dextrose, Milchzucker u. ähnlichen Körpern auftretende Erscheinung, daſs ihre kalt vorgenommenen Lagg. im Anfang eine gröſsere Drehungskraft besitzen u. erst nach längerer Zeit oder nach dem Aufkochen eine konstante Einwirkung auf die Ebene des polarisierten Lichtes zeigen. Ist die spätere Drehung eine gröſsere, so wird dieses mit Halbrotation (nach Schmöger) oder Wenigerdrehung (nach Vff.) bezeichnet. Zwischen Anfangs- u. Enddrehung ist bei den einzelnen Körpern ein konstantes Verhältnis bemerkbar. Zur Unters. wurden von Vff. eine Reihe von Zuckerarten herangezogen, deren Anfangsdrehung möglichst bald nach der Auflösung (in einzelnen Fällen vier Minuten nach dem Aufgieſsen des W.) u. bei möglichst gleicher Temperatur (20°) ermittelt wurde. Die folgenden

Beobachtungen geschahen in Abständen von 1—5 oder 10 Minuten etc., bis konstante Drehung erreicht war. Zur Berechnung der spezifischen Drehung wurde die Formel: $(\alpha)_D = \frac{\alpha \cdot 0{,}346 \cdot v}{c \cdot l}$; (v = 20 ccm, c = nahe 2 g, l = 2 dm) verwendet, u. wurden aus den gewonnenen Zahlen Kurven (Abscissen = die Zeiten von dem Aufgiefsen des W. bis zur Beobachtung; Ordinaten = die spezifischen Drehungen) konstruiert, welche stets zuerst rasch abfallen, resp. rasch ansteigen u. nach längerer Zeit in die gerade Linie übergehen. Aus den Daten u. Kurven ergiebt sich: 1. Bis jetzt zeigt nur die *Dextrose* das der Benennung *Birotation* zukommende Verhältnis der Anfangsdrehung $[\alpha]_D$ 105,16° zur bleibenden Drehung $[\alpha]_D$ 52,49° = 2:1. Bei der *Xylose* ist das Verhältnis gröfser als 4:1, Anfangsdrehung $[\alpha]_D$ 78,61°, bleibende Drehung $[\alpha]_D$ 19,22°; bei der *Arabinose* und dem *Milchzucker* $[\alpha]_D$ 82,91—52,53° wie ca. 8:5. Bei der *Galaktose* betrug die Anfangsdrehung $[\alpha]_D$ 117,23°, die Enddrehung $[\alpha]_D$ 80,39°; bei der *Lävulose* (reines krystallisiertes Präparat) in einem Versuche: Anfangsdrehung $[\alpha]_D$ —104,02°, Enddrehung $[\alpha]_D$ 92,09°, als Mittel für die spez. Drehung —92,25°. 2. Eine *Wenigerdrehung*, wo die Anfangsdrehung die kleinere ist u. allmählich zur konstanten Enddrehung anwächst, zeigt die *Maltose*: a. Maltoseanhydrid: Anfangsdrehung 119,36 u. 120,97°, bleibende spez. Drehung 136,75 u. 136,96°; b. Maltosehydrat: Anfangsdrehung 113,39 u. 114,92°, konstante Drehung 130°. 3. Die Abnahme, resp. Zunahme der Drehung findet in regelmäfsiger Weise statt, u. die Kurven erlauben, für jede Zeit nach der Lösung (u. für die Temperatur 20°) die betreffende spezifische Drehung zu ermitteln. (A. **257**. 160—178. 22/4. [16/2.] Göttingen; agric. chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

**Francis R. Japp** u. **G. H. Wadsworth**, *p-Desylphenol*. Durch Einw. kalter konz. $H_2SO_4$ auf ein Gemisch von Benzoïn u. Phenol wird nach der Gleichung:

$$C_{14}H_{12}O_2 + C_6H_5OH + H_2SO_4 = C_{20}H_{16}O_2(SO_3H) + 2H_2O$$

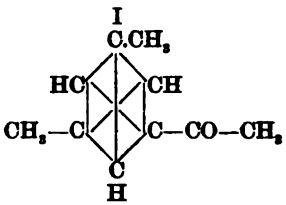
*p-Desylphenolmonosulfosäure* gebildet. Beim Erhitzen derselben mit konz. HCl entsteht *p-Desylphenol*, $C_6H_5.CO.CH(C_6H_5).C_6H_4.OH$. Dasselbe krystallisiert aus PAe. in kleinen farblosen Blättchen vom F. 133°, aus verd. A. in gröfsen dünnen Blättchen u. aus Bzl. in warzigen Aggregaten, die ein Molekül Bzl. enthalten. Das Phenol l. sich in Ätzalkalien u. wird durch $CO_2$ wieder gefällt. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid liefert es ein Monoacetylderivat $C_{20}H_{16}(C_2H_3O)O_2$, welches Aggregate von dünnen weifsen Nadeln bildet; F. 106—107°. Bei Einw. von Methyljodid auf die Natriumverb. des Phenols entsteht *p-Desylanisol*, $C_6H_5.CO.CH(C_6H_5).C_6H_4.OCH_3$; es hat F. 90—92° u. ist in Ätzalkalien unl. Wird p-Desylphenol mit Kalihydrat auf 200° erwärmt, so zerfällt es in Benzoësäure u. p-Benzylphenol. Wird die Temperatur gesteigert, so wird das p-Benzylphenol zu p-Hydroxybenzoësäure oxydiert. Bei Reduktion mit Natrium und kochendem Amylalkohol geht das Phenol in die Verbindung $C_6H_5.CH(OH).CH(C_6H_5).C_6H_4OH$ über, welche aus Bzl. in Büscheln von dünnen Nadeln krystallisiert, bei 161—162° schm. u. ein bei 156—157° schm. Diacetylderivat bildet. Bei Behandlung des p-Desylphenols mit HJ u. amorphem Phosphor bei 130° entsteht Dibenzyl u. Phenol.

Mit Hydroxylamin und mit Phenylhydrazin geht das Phenol keine Verb. ein. Trotzdem hierdurch die Annahme ausgeschlossen erscheinen könnte, dafs die Verb. eine Carbonylgruppe enthält, halten Vff. doch vorläufig an der Anschauung fest, dafs die Verb. ein p-Desylphenol ist, da alle übrigen Rkk. mit dieser Anschauung übereinstimmen, u. weil die aufserdem allein mögliche Annahme, dafs in dem Körper ein Sauerstoffatom mit zwei direkt miteinander verbundenen Kohlenstoffatomen verkettet sei, zu unwahrscheinlich ist. (LChS. [1/5.*]; ChN. **61**. 237—38. 15/5.) BODL.

**A. Ladenburg** u. **Chr. Hundt**, *Über die Darstellung optisch aktiver Tropasäure und optisch aktiver Atropins*. (B. **22**. 2590—92. — C. **89**. II. 659.) WAGNER.

**Carl Böttinger**, *Zur Oxydation der Gallussäure, des Tannins und der Eichengerbsäuren.* Eichenrinderot, Eichenrindephlobaphen, der Nd., welcher durch Schwefelsäure in dem Auszuge der Eichenrinde hervorgerufen wird und die Acetylverb. der Eichenholzgerbsäure liefern mit verdünnter Salpetersäure identische Oxydationsprodd. (Kohlensäure, Oxalsäure u. eine geringere Menge in Form ihrer Kalksalze trennbarer anderer Säuren, s. u.), wodurch wiederum die Beziehungen zwischen der Eichenholzgerbsäure u. dem katechinartigen Anteil der Eichenrindegerbsäure, welche auf eine gemeinsame Abstammung hinweisen, hervortreten. Gallussäure u. Tannin liefern bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure neben Kohlensäure u. Oxalsäure geringere Mengen anderer Säuren, deren Calciumsalze die Zus. von trioxyglutarsaurem (wl. in W.) u. trioxybuttersaurem (ll. in W.) Kalk zeigen. Letzteres in W. ll. Salz ist unl. in A. u. giebt mit Barytwasser, Bleiacetat u. Silbernitrat Ndd. Da nun bei der Unters. der Oxydationsprodd. der Eichengerbsäuren die gleichen Resultate erhalten wurden, so wird hierdurch wiederum die Verwandtschaft der in der Überschrift genannten Verbb. bekundet. (A. **257**. 248—52. 22/4. [15/2.].) WACHTER.

**Adolf Claus**, *Zur Kenntnis der gemischten fettaromatischen Ketone und ihrer Oxydation durch Kaliumpermanganat.* LVI. (**90**. I. 936). III. Es wurde aus *Methyl-m-xylylketon*, Formel I:



(B. **19**. 231) durch Reduktion mit Natriumamalgam nicht das Pinakon, sondern *o-p-Dimethylphenylmethylcarbinol*, $\begin{matrix}(CH_3)_2{}^{2.4}-C_6H_3\\ CH_3\end{matrix}>(CH.OH)^1$, dargestellt; Öl vom K. über 300°. Auch das *Methylketon* des *p-Xylols* giebt mit Natriumamalgam ein über 300° sdd. Carbinol. Das *Phenylhydrazid* des p-Aceto-m-xylons hat 115°. Durch Oxydation des entsprechenden Ketons mit Permanganat entsteht *o-p-Dimethylphenylglyoxylsäure*. Behandelt man die alkoh. Lsg. der o-Ketoncarbonsäure mit Natriumamalgam, so entsteht *o-p-Dimethylmandelsäure*, F. 119°, die beim Erwärmen mit konz. $H_2SO_4$ eine intensiv kirschrote Färbung giebt, welche auf Zusatz von W. unter Abscheidung eines weifsen Nd. verschwindet. Durch Reduktion der Säure mit HJ entsteht die *o-p-Dimethylphenylessigsäure*. $C_6H_3(CH_3)_2{}^{2.4}(CH_3)^1.CO_2H$, F. 102°, K. 265°. Deren Kalium-, Silber- u. Bariumsalze haben je 1, das Calciumsalz hat 4½ Mol. W., das Amid $C_{10}H_{11}ONH_2$ hat F. 183°.

Bei Nitrierung der α-Ketoncarbonsäure des m-Xylols durch Eintragen in rauch. $HNO_3$ (D. 1,5) entstehen die bei 177° schm. *Dinitrosoxylylglyoxylsäure*, $(CH_3)_2.(NO)_2.C_6H.CO.CO_2H$ und die bei 256° schm. *Nitronitrosoxylylcarbonsäure*, $(CH_3)_2.NO.NO_2.C_6H.CO_2H$. Die erstere bildet ein Kalium- u. ein Bariumsalz mit je 1½ Mol. W., und wird durch die berechnete Menge Chromsäure zu *Dinitrosoxylylcarbonsäure*, $(CH_3)_2.(NO_2)_2.C_6H.CO_2H$, F. 166°, oxydiert. Wendet man zur Oxydation der Xylylglyoxylsäure unter guter Abkühlung ein Gemisch von rauchender $HNO_3$ u. $H_2SO_4$ an, so entsteht die bei 198° schm. *Dinitro-m-xylylglyoxylsäure*, $(CH_3)_2{}^{2.4}.(NO_2)_2{}^{3.5}.C_6H.C^1O.CO_2H$, die ein Bariumsalz der Formel $(C_{10}H_7N_2O_7)_2.Ba + 2H_2O$ bildet.

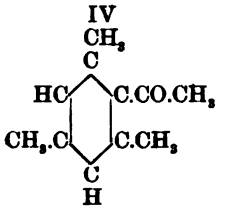
m-Xylylmethylketon wird von $HNO_3$, D. 1,4, erst bei Temperaturen über 40° angegriffen und giebt bei 65° das von HOLLEMANN beschriebene (**88**. 1544) *Nitrosoderivat des Xylylmethylketons* ($C_6H_3.CO.CNOH$), F. 107—108°, welches durch Permanganat zu *o-p-Dimethylbenzoësäure*, F. 126°, oxydiert und durch Zink u. Essigsäure zu *Di-m-xylyläthylendiketon*, F. 129° (CLAUS **87**. 755) reduziert wird. Wendet man zur Nitrierung des m-Xylylmethylketons $HNO_3$ vom D. 1,52 an und führt die Rk. schnell bei niederer Temperatur aus, so erhält man eine bei 67° schm., in A. wl., eine bei 72° schm., in A. ll. Verb. u. ein bei der Dest. verkohlendes Öl, welches

wahrscheinlich im Ketonmethyl nitrosierte Prodd. enthält. Die Verb. vom F. 67° ist *(5)-Nitro-(2.4)-dimethylphenylmethylketon*, $C_6H_2.(CH_3)_2^{2.4}.(NO_2)^5.COCH_3$. Dafs in ihr die Nitrogruppe die angegebene Stellung hat, geht aus ihrer Oxydation bei mäfsiger Wärme mit der vier Atome Sauerstoff repräsentierenden Menge Permanganat zu der bei 195° schm. *Nitroxylylcarbonsäure*, $C_9H_9NO_4$ hervor, welche identisch ist mit der von SCHAPER 1867 aus Nitropseudocumol dargestellten Säure; dieselbe wird durch Zinn u. HCl zu einer bei 175° schm. Amidoverb. reduziert. Wendet man zur Oxydation des Nitroketons nur eine 5 Atomen Sauerstoff entsprechende Menge Permanganat an u. operiert in verd. Lsg. in der Kälte, so entsteht neben der oben beschriebenen Nitroxylylcarbonsäure die *Nitrodimethylphenylglyoxylsäure*, $C_6H_2.(CH_3)_2^{2.4}.(NO_2)^5.(CO)^1.CO_2H$, welche ein beim Stehen krystallinisch erstarrendes Öl bildet; sie wird durch die berechnete Menge Permanganat zu der SCHÄFER'schen Nitroxylylcarbonsäure oxydiert und bildet ein wasserfreies Silbersalz, ein Calciumsalz mit $4^1/_2$ u. ein Bariumsalz mit 6 Mol. W. Bei Reduktion des Nitroketons mit Zinn u. HCl entsteht *Amido-m-xylylmethylketon*, $CH_3.(CO)^1.C_6H_2.(NH_2)^5$, F. 88°, von der eine wasserfreie HCl- u. eine Platinchloridverb. mit 4 Mol. W. dargestellt wurden. —

Die bei 72° schm., bei Nitrierung von m-Xylylmethylketon entstehende Verb. ist ein *Nitrodimethylphenylketon* von der wahrscheinlichen Formel $C_6H_2.(CH_3)_2^{2.4}.(NO_2)^5.(COCH_3)^1$. Es geht bei Oxydation mit der 4 Atomen O entsprechenden Menge Permanganat in *(3)-Nitro-(2.4)-dimethylbenzoësäure*, F. 135°, über, die ein wasserfreies Bariumsalz bildet.

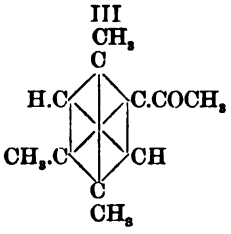
Nitriert man m-Xylylmethylketon mit einem Gemisch aus 3 Teilen rauchender $HNO_3$ u. 6 Teilen Schwefelsäurehydrat, so erhält man bei gewöhnlicher Temperatur vorwiegend ein in der Ketonmethylgruppe nitrosiertes Dinitroketon, bei Temperaturen von 10—15° vorwiegend reines Dinitroketon. Das *(3.5)-Dinitro-(2.4)-dimethylphenylmethylketon* hat F. 96° und zers. sich bis zum K. erhitzt unter Explosion. Die entsprechende Ketonsäure wurde bei der Oxydation bisher noch nicht dargestellt, sondern nur die *(3.5)-Dinitro-(2.4)-dimethylbenzoësäure* vom F. 199—200°, welche explosive Salze bildet, von denen das Calcium- u. Silbersalz wasserfrei sind, während das Bariumsalz $1^1/_2$ Mol. W. enthält. — Das in der Ketonmethylgruppe nitrosierte Prod. ist *(3.5)-Dinitro-(2.4)-dimethylphenylnitrosomethylketon*, $[C_6H.(NO_2)_2^{3.5}.(CH_3)_2^{2.4}.(CO)^1.CNOH]$; es hat F. 208—209° u. giebt bei Oxydation mit Permanganat die nämliche Dinitroxylylcarbonsäure, F. 199—200°, wie das reine Dinitroketon, F. 96°. Es bildet sich auch bei Nitrierung mit dem $HNO_3$-$H_2SO_4$-Gemisch des m-Xylylnitrosomethylketons von HOLLEMANN.

IV. *Mesitylmethylketon* (nach O. CLAUSSEN), Formel II, ist eine bei 235° sdd. Fl. Es entsteht aus ihm nur bei sehr vorsichtiger Oxydation mit sehr verd. Permanganatlsg. in der Kälte die *Mesitylglyoxylsäure*, $C_6H_2.(CH_3)_3^{2.4.6}.(CO)^1CO_2H$, die zuweilen direkt in schönen Krystallen, zuweilen als Öl erhalten wird, das erst nach längerer Zeit fest wird; F. 118°. Das Bariumsalz enthält $2^1/_2$ Mol. W. Bei der Oxydation entsteht leicht *Mesitylcarbonsäure*, F. 155°, deren Bariumsalz 2 Mol. W. enthält. Bei weiterer Oxydation mit Permanganat entsteht nur eine 2-basische Säure, die bei 206° schm. *(2.6)-Dimethylterephtalsäure*, deren Bariumsalz 3 Mol. W. enthält. Läfst man auf Mesitylmethylketon Schwefelammonium einwirken, so erhält man das bei 208° schm. *Mesitylacetamid*, $(CH_3)_3C_6H_2.CH_2CO.NH_2$, aus welchem beim Kochen mit Kalilauge und Fällen mit HCl die *Mesitylessigsäure*, $C_6H_2.(CH_3)_3^{2.4.6}.(CH_2)^1CO_2H$, erhalten wird, deren Bariumsalz 3 Mol. W. enthält.

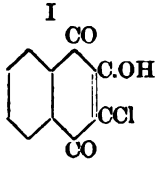


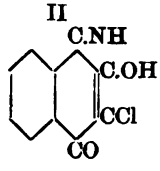

V. *Pseudocumylmethylketon* (nach R. SCHMID) entsteht bei Behandlung von reinem

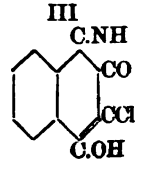
Pseudocumol mit Acetylchlorid u. Aluminiumchlorid; es hat F. 10° u. K. 246—247°. Da es durch Oxydation mit verd. $HNO_3$ oder Permanganat in die Durylsäure von JANNASCH verwandelt wird, hat es zweifellos die Konstitution III. Durch Oxydation mit verd. Permanganatlsg. bei Temperaturen unter 12—14° entsteht aus dem Keton *Pseudocumylglycylsäure*, $C_6H_2(CH_3)_3^{2.4.5}(CO)^1.CO_2H$, welche ein Kaliumsalz mit 1, ein Natriumsalz mit $1^1/_2$, ein Bariumsalz mit 4 u. ein Calciumsalz mit 3 Mol. W. bildet. Durch Behandlung des Ketons mit Schwefelammonium entsteht das *(2.4.5)-Trimethylphenylacetamid*, F. 174°, und aus diesem die *Pseudocumylessigsäure*, $C_6H_2(CH_3)_3.CH_2.CO_2H$, F. 118°, deren Bariumsalz 2 Mol. W. enthält. Bei der Oxydation der Pseudocumylglyoxylsäure entsteht neben der oben erwähnten (2.4.5-)Trimethylbenzoësäure oder Durylsäure die *(2.5)-Dimethylterephtalsäure*, die Cumidinsäure von JANNASCH und, wie in Übereinstimmung mit SCHNAPAUFF (B. **19**. 2508) gefunden wurde, auch zugleich die *(4.6)-Dimethylisophtalsäure*. Ein Kondensationsprod. des Ketons wurde nicht erhalten; auch ein Oxim oder ein Phenylhydrazid konnten noch nicht dargestellt werden. (Forts. folgt.) (Jpr. [2.] **41**. 483—514. 3/5. Freiburg i. B.) BODLÄNDER.



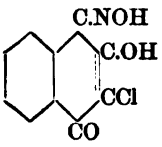

**Th. Zincke**, *Über die Einwirkung von Chlor auf Chinonoxime (Nitrosophenole).* (*Erste Mitteilung.*) Die Nitrosophenole oder Chinonoxime verhalten sich bei einzelnen Rkk. wie Nitrosophenole — NO u. OH enthaltend —, bei anderen, wie Derivate von Chinonen oder Diketonen — CO u. C=NOH enthaltend —, und konnte daher bei der Einw. von Chlor auf die Chinonoxime das eine oder andere Verhalten hervortreten. Die Unterss., welche sich zunächst auf die Naphtochinonoxime (Nitrosonaphtole) erstreckten u. auf das Benzochinon- u. Thymochinonoxim (Nitrosophenol u. Nitrosothymol) ausgedehnt werden sollen, ergaben nun, daſs bei fraglicher Chloreinw. durchaus die Chinonnatur der Chinonoxime hervortritt. Abgeschlossen sind die von L. SCHMUNK mit dem *β-Naphtochinon-α-oxim* ausgeführten Verss., wobei folgende Resultate erhalten wurden: Zunächst wirkt das Chlor unter Ersatz eines Wasserstoffatoms substituierend ein, wobei Monochlor-β-naphtochinon-α-oxim. $C_6H_4<\begin{matrix}C(NOH)—CO\\ CH=\!=\!=CCl\end{matrix}$ (F. 167—168°, gelbrote Nadeln aus A.) gebildet wird, hierauf findet Addition von 1 Mol. Chlor statt, wodurch das Trichlor-β-ketohydronaphtalin-α-oxim, $C_6H_4<\begin{matrix}C(NOH)—CO\\ CHCl——CCl_2\end{matrix}$ (F. 185—186° unter Aufschäumen, weiſse Nadeln aus Bzl.-Benzin) entsteht. Dieses Trichlorid spaltet im Gegensatz zu dem entsprechenden Naphtochinonderivat mittels konzentrierter Kalilauge (geringer Überschuſs) Salzsäure ab und geht in das Dichlor-β-naphtochinon-α-oxim, $C_6H_4<\begin{matrix}C(NOH)—CO\\ CCl=\!=\!=CCl\end{matrix}$ (F. 165—166° unter Zers., goldgelbe Nadeln, l. in A., Bzl. etc.) über. Das Monochloroxim liefert in Eisessiglsg. beim Kochen mit konz. Salzsäure oder konz. Schwefelsäure Chloroxy-α-naphtochinon I (F. 214—215°), während beim vorsichtigen Erwärmen im Wasserbade mit konz. Schwefelsäure als Zwischenprod. ein Imid des Chloroxy-α-naphtochinons II (F. 179—180°, braunrote Nadeln, wl. in Ä.) resultiert.



Es entsteht hierbei zunächst ein Oxyimid III, welches aber sofort in das beständige $\alpha$-Naphtochinonderivat übergeht. Das Dichloroxim wird bei der gleichen Behandlung nicht verändert, da kein Wasserstoffatom mehr vorhanden ist, welches sich gegen OH austauschen könnte. Reine konz. Schwefelsäure führt das Dichloroxim in ein Oxim des Chloroxynaphtochinons:




(F. 187—188° unter Zers., goldgelbe Nadeln, ll. in A., Ä. etc.) über, wobei zunächst durch Austausch von Cl gegen OH ein Derivat des $\beta$-Naphtochinons entsteht, welches sich dann in das $\alpha$-Derivat umlagert. — Die Überführung der gechlorten Oxime in Nitronaphtolderivate gelang nicht, indem sich bei Behandlung mit Salpetersäure Naphtochinonderivate bildeten. — Brom wirkt nach Chr. Brömme (**88**. 374) nicht substituierend auf $\beta$-Naphtochinon-$\alpha$-oxim ein, indem durch Addition letzteres in ein Dibromid I übergeführt wird, das durch HBr-Abspaltung in das Substitutionsprod. II übergeht:

I $\quad C_6H_4<\begin{matrix}C(NOH)—CO\\ CHBr—CHBr\end{matrix}$ $\qquad$ II $\quad C_6H_4<\begin{matrix}C(NOH)—CO\\ CH=\!=\!=CBr\end{matrix}$.

Entgegen den Angaben von Brömme entsteht aus beiden Bromverbb. durch konz. Salzsäure Chloroxynaphtochinon, $C_6H_4<\begin{matrix}CO—C.OH\\ CO—C.Cl\end{matrix}$ (F. 214—215°, rötliche Nädelchen), wobei zunächst Bromoxynaphtochinon gebildet wird, das unter dem Einfluſs von Salzsäure in Chloroxynaphtochinon übergeht. Mittels Schwefelsäure erhielt Vf. Bromoxynaphtochinon (F. 196—197°), und da auch durch Einw. von Brom auf $\beta$-Naphtochinon-$\alpha$-oxim das Bromnaphtochinon nicht erhalten werden konnte, so ist wohl die Überführung von Brom-$\beta$-naphtochinonoxim in ein Bromnaphtochinon nicht möglich. (A. **257**. 133—55. 22/4. [10/2.] Marburg. Chem. Univ.-Lab.) Wachter.

**Arnold Eiloart**, *Über die Chlorverbindungen des Tolans.* Die beiden Tolandichloride sind räumlich isomer; es ist die Formel des plansymmetrischen $\begin{matrix}Cl.C.C_6H_5\\ \|\\ Cl.C.C_6H_5\end{matrix}$, die des axialsymmetrischen $\begin{matrix}Cl.C.C_6H_5\\ \|\\ C_6H_5.C.Cl\end{matrix}$. Beide gehen bei der Destillation in einander über, wie Blank (**88**. 1524) gefunden hat, u. es resultiert, welches von beiden man destillieren mag, ein Gemenge beider in einem von der Temperatur abhängigen Verhältnis. Vf. untersuchte das Verhalten beider Tolandichloride bei verschiedenen Temperaturen. Bei der Trennung der Erhitzungsprodd. in die beiden Isomeren durch A. zeigte sich, daſs die Ggw. des leichter l. axialsymmetrischen Dichlorids in der Lsg. die Löslichkeit des schwerer l. plansymmetrischen Körpers in A. erheblich herabdrückt. Wurde dieser Umstand bei der Bestimmung des Verhältnisses, in welchem sich beide Isomere bei Erhitzung eines von ihnen bilden, berücksichtigt, so ergab sich, daſs bei beiden Körpern die Umwandlung des einen in den anderen mit der Temperatur u. mit der Zeit zunimmt, u. daſs beim Maximum der Umwandlung auf 32% plansymmetrischen Chlorids 68% axialsymmetrisches kommen, mag man ausgehen, von welchem man wolle. Die Geschwindigkeit, mit der sich das plansymmetrische Chlorid in das axialsymmetrische u. umgekehrt umwandelt, wächst mit der Temperatur; das Verhältnis aber der Umwandlungsgeschwindigkeiten des plansymmetrischen zu denen des axialsymmetrischen ist bei allen Temperaturen dasselbe, nämlich 2,23 : 1. Daraus ergiebt sich nach einer von Van't Hoff aufgestellten Formel, daſs die Umwandlung des einen Dichlorids in das andere von keiner Wärmeentwickelung oder -absorption begleitet sein kann.

Werden die Versuche, die Blank über die Reduktion des Tolantetrachlorids

durch Zinkstaub angestellt hat, auf Grund der vom Vf. gefundenen Thatsache der veränderten Löslichkeit der einen Isomere in Ggw. der anderen einer Nachprüfung unterzogen, so ergiebt sich, daſs nicht, wie BLANK angenommen hat, bei denselben mehr plansymmetrisches Dichlorid gebildet worden ist, als der Theorie entspricht, sondern etwas weniger. Es liegt also hier kein Grund vor, mit BLANK anzunehmen, daſs bei der Reduktion des Tetrachlorids intermediär ein Hexachlorid entstehe. Vf. hält dieses angebliche Hexachlorid für ein Gemenge des Tetrachlorids mit dem plansymmetrischen Dichlorid. Die gegen diese Annahme von BLANK angeführten Argumente werden widerlegt. Es wird darauf hingewiesen, daſs BLANK selbst bei der Molekulargewichtsbestimmung nach der RAOULT'schen Methode Zahlen, die für das Vorhandensein eines Gemenges sprechen, erhalten hat. Bei Reduktion des angeblichen Hexachlorids mit Zinkstaub werden genau die Mengen der beiden Isomeren erhalten, die der Theorie entsprechen, wenn man annimmt, daſs ein Gemenge aus gleichen Molekülen plansymmetrischen Chlorids und unveränderten Tetrachlorids vorliegt.

Bei Behandlung der beiden Dichloride mit Zinkstaub erfolgt die Reduktion der plansymmetrischen Isomeren weit rascher als die der axialsymmetrischen; es stimmt dies mit dem nach der WISLICENUS'schen Theorie zu erwartenden Verhalten überein, da bei der axialsymmetrischen Isomere die Chloratome durch ihre Nachbarschaft zu den Phenylgruppen fester gebunden sind als bei der plansymmetrischen.

Die Thatsache, daſs bei der Chlorierung von Tolan nur plansymmetrisches Dichlorid entsteht, hatte WISLICENUS aus den räumlichen Verhältnissen erklärt; $\begin{matrix} C_6H_5.C \\ \langle\!|\!\rangle \\ C_6H_5.C \end{matrix}$ kann nur $\begin{matrix} C_6H_5.C.Cl \\ \| \\ C_6H_5.C.Cl \end{matrix}$ geben. Vf. leitete Chlor in eine Lsg. von Tolan in $CS_2$ ein u. erhielt Krystalle, die den von BLANK beschriebenen des „Tolanhexachlorids" glichen u. F. 148° (statt F. 150°) hatten. Ihr Chlorgehalt war der für ein Tolanhexachlorid $C_{28}H_{20}Cl_6$ berechnete, die Löslichkeit in A. fast die nämliche, wie die des plansymmetrischen Dichlorids. Wäre also dieses neben dem Hexachlorid bei der Chlorierung gebildet worden, so hätte es von jenen nicht durch Krystallisation getrennt werden können, und seine Ggw. hätte den Chlorgehalt herabdrücken müssen. Auch im Filtrat fand sich kein Dichlorid neben dem Hexachlorid. Vielmehr muſs angenommen werden, daſs sich plansymmetrisches Dichlorid und Tetrachlorid gebildet haben und zusammen als Hexachlorid auskrystallisiert sind. (AmCh. 12. 231—53.) BODLÄNDER.

**A. Jorissen** und **L. Grosjean**, *Das Solanidin der Kartoffelkeime.* Aus den Kartoffelkeimen wurden bisher direkt nur die beiden Glykoside Solanin u. Solanein isoliert, welche beim Kochen mit verd. Mineralsäuren einen Zucker und Solanidin liefern. Die Vff. fanden letzteres in frischen Kartoffelkeimen bereits vorgebildet u. erhielten dasselbe durch Übergieſsen der frischen Keime, wie sie sich im Frühjahr an den im Keller liegenden Kartoffeln bilden, mit offic. Ä., worauf man in verschlossenen Flaschen einige Tage stehen lieſs, den Ä. dekantierte, filtrierte u. destillierte. Der weiſsliche Rückstand wurde zur Verseifung des Fettes mit alkoh. KOH behandelt, die Seife mit W. entfernt u. der Rückstand in h. A. gel. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus A. u. Ä. erhielten die Vff. reines Solanidin. Nach ZWENGER u. KIND kann das Rohsolanidin auch durch Überführung in das Sulfat, das in freier $H_2SO_4$ wl. ist, gereinigt werden. Man läſst das rohe, fein gepulverte Solanidin einige Zeit mit durch $H_2SO_4$ angesäuertem W. in Berührung, wäscht mit W. aus, bis der erste Tropfen des Waschwassers in der sauren Fl. einen Nd. erzeugt. Der Rückstand wird in h. W. gel., das gel. Sulfat mit NaOH versetzt, die gefällte Base getrocknet u. aus A. u. Ä. umkrystallisiert. Die frischen Keime mit 90% W. liefern 1,5‰, die

trockenen Keime kein durch Ä. extrahierbares Alkaloid. Die Vff. bestätigen die HILGER'sche Solanidinformel: $C_{26}H_{41}NO_2$. Eine *neue Rk. des Solanidins* ist die folgende: Beim Verdampfen seiner Lsg. in Eisessig auf dem Wasserbade im umgekehrten Deckel eines Porzellantiegels hinterbleibt ein Rückstand, der mit konz. HCl befeuchtet u. durch $Fe_2Cl_6$ gelb gefärbt, bei nochmaligem Erwärmen bis zum Trocknen sich violett färbt. (Brux. [3.] **19**. 245; ChZ. **14**. Rep. 152.) HEFELMANN.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

**S. Winogradsky**, *Nitrifikationsorganismen*. Das vergebliche Suchen nach dem Nitrifikationsfermente rührt zum Teil her von den angewandten Methoden. Man kennt schon eine ganze Anzahl von Organismen, welche sich auf Nährstoffgelatine nicht weiter entwickeln, und wenn das bisher unbekannte Nitrifikationsferment auch zu dieser Klasse gehört, so darf man sich nicht wundern, daſs es bei den Gelatinekulturen sich den Nachforschungen vollständig entzogen hat. Vf. hat daher seine Unters. damit angefangen, Kulturbedingungen in flüssigen Medien aufzusuchen, die den Nitrifikationserscheinungen günstig, Reduktionserscheinungen ungünstig sind, unter diesen Verhältnissen eine lange Reihe von Kulturen zu machen, um alle Arten zu eliminieren, welche den der Nitrifikation günstigen Verhältnissen sich nicht anpassen u. endlich, nachdem diese Kulturen möglichst konstant geworden waren, die vorhandenen Arten zu isolieren u. auf ihr Nitrifikationsvermögen zu prüfen. Die ersten Nährstoffflüssigkeiten wurden mit den gewöhnlichen Mineralsalzen, weinsaurem Kali u. Chlorammonium dargestellt, der Erfolg war indes wenig zufriedenstellend, woran auch durch Änderungen in der Menge u. Art der Salze nichts geändert wurde. Vf. kam alsdann auf den Gedanken, jeden Zusatz von organischer Substanz wegzulassen, u. das unmittelbare Resultat war eine intensive Nitrifikation. Als passende Fl. wurde gefunden: 1 g Ammoniumsulfat, 1 g Kaliumphosphat in 1000 g Seewasser (d. h. Wasser des Züricher Sees), wozu noch pro 100 ccm Fl. 0,5—1 g basisches Magnesiumcarbonat gesetzt wurden. Nach der Impfung der sterilisierten Fl. mit einem Tropfen einer nitrifizierenden Fl. lieſs sich schon nach vier Tagen eine schöne Rk. mit Diphenylamin wahrnehmen, die nach weiteren zwei Tagen so intensiv geworden war, daſs ein Tropfen der Fl. einige ccm des Diphenylaminreagens in eine blauschwarze Tinte verwandelte. Nach 15 Tagen war jede Spur von Ammoniak aus der Fl. verschwunden.

Vf. begab sich nunmehr an das Studium der die Kulturen belebenden Organismen. Es zeigten sich zunächst solche, welche auf Gelatine rasch wuchsen u. diese verflüssigten, indes waren diese offenbar im Verschwinden begriffen u. zeigten offenbar gar kein Nitrifikationsvermögen. Die Oberfläche der nitrifizierenden Fl. war leicht bedeckt, die übrige Fl. fast klar, nur von Zeit zu Zeit, wenn die Nitrifikation sehr lebhaft war, zeigten sich in derselben Opaleszenzen, die wieder verschwanden u. aus ovalen, spindelförmigen Organismen bestanden, die sich lebhaft bewegten. Der natürliche Gedanke, den nitrifizierenden Organismus in dieser oberflächlichen Haut zu suchen, erwies sich freilich als irrig, dagegen hatte die Unters. des am Boden der Gefäſse sitzenden Magnesiacarbonats Erfolg. Vf. beobachtete, daſs die Schicht dieses weiſsen u. fein verteilten Salzes allmählich graulich u. von gelatinöser Beschaffenheit wurde. Untersuchte man die Flocken der Haut, welche das Carbonat bedeckte, so fand man durchscheinende Klümpchen des Salzes, die mit dichten Gruppen einer ovalen Bakterie bedeckt waren, deren Form u. Gröſse mit der der erwähnten beweglichen Form übereinstimmte. Durch Auflösung des Salzes mit etwas Säure erschien eine Zooglaea. Das Ganze machte den Eindruck, als ob es sich nicht um ein zufälliges Gemenge des Mikroben mit dem Salze handelt, sondern als ob sich

dieser auf den Salzteilchen fixiert u. diese mit einem gelatinösen Sekretionsprod. einhüllt. Es war nun nötig, von diesen Organismen Reinkulturen herzustellen. Da die Anwendung von festen Nährstoffsubstraten zu nichts führte, versuchte Vf. die Anwendung von Fll., welche nur Mineralsalze u. Ammoniak, aber keine Spur mehr von organischen Substanzen enthielten. Die ursprünglichen Fll., mit W. vom Züricher See bereitet u. mit käuflichem Ammoniaksalz, enthielten davon schon so wenig, daſs die der Nitrifikationserscheinung fremden Organismen gewiſs nicht lebhaft gedieben, aber sie blieben doch lebend u. vermehrten sich bis zu einem gewissen Grade. Mit dem letzten Verschwinden der organischen Spuren muſsten sie ihre Vermehrung einstellen, während das Nitrifikationsferment umgekehrt sich wohl befand u. reichliche Vegetationen bildet. Die Erklärung dieser sonderbaren Thatsache läſst Vf. einstweilen bei Seite.

Das Resultat dieser Versuche war überraschend, die Nitrifikation begann sofort und setzte sich mit derselben Lebhaftigkeit wie früher fort, und durch fortgesetzte Kulturen in diesen organischen Substanzen von freien Fll. gelang es endlich, fast alle auf Gelatine gedeihenden u. diese verflüssigenden Organismen zu beseitigen. Es blieb nur noch ein einziger fremder Organismus zurück, welcher wahrscheinlich nicht zu den Bakterien, sondern zu den Sproſspilzen gehört, u. welcher auf Gelatine eine sehr langsame Entwickelung zeigte. Um den ovalen Organismus, welcher der eigentliche Träger der Nitrifikation ist, auch von dieser letzten Verunreinigung zu befreien, infizierte Vf. Gelatine damit u. lieſs die Gelatineplatten 10 Tage lang bei 18° stehen. Nach dieser Zeit wurde wieder von denjenigen Stellen der Gelatine, an welchen sich unter dem Mikroskope keine Kolonien zeigten, ammoniakhaltige Nährstoffflüssigkeiten infiziert, wobei in allen Fällen, wenn auch langsam, Nitrifikation der letzteren sich einstellte. Vf. hält nach dem Vorstehenden die Isolierung des Nitrifikationsfermentes für vollständig gelungen. (Extrait des Annales de l'Institut Pasteur. 4. Nr. 4. Sep. 1—19. Zürich. Hygienisch. Inst. d. Univ. u. Laborat. d. Polytechn.) SACHSSE.

**S. Winogradsky**, *Physiologische Untersuchungen über Schwefelbakterien.* Vf. hat seine Unterss. über die Schwefelbakterien (88. 1034) fortgesetzt. Die Beobachtung, daſs dieselben in mit W. gefüllten und verschlossenen Gefäſsen $H_2S$ entwickeln, ist richtig, aber falsch gedeutet worden, denn es handelt sich dabei nicht mehr um Lebenserscheinungen, sondern um nach dem Tode der Bakterien eintretende Fäulniserscheinungen. Die Überzeugung, daſs die Schwefelkörnchen, welche die Zellen dieser Bakterien sehr häufig einschlieſsen, nicht von der Reduktion von Sulfaten, sondern von der Oxydation von $H_2S$ herrühren, erhält man sehr leicht, wenn man Beggiatoafäden in Sulfatlsg. kultiviert. Sie verlieren dabei schnell ihren Schwefel, ohne unter diesen Umständen neuen bilden zu können. Läſst man aber etwas $H_2S$ hinzutreten, so füllen sich die Zellen bald wieder mit den Schwefelkörnchen an. Dieser Schwefel wird, wie Vf. ebenfalls schon früher ausgesprochen, zu Schwefelsäure oxydiert, wofür Vf. neue Beweise beibringt. Eine gewisse Menge Beggitoafäden, die reich an Schwefel waren, wurde in zwei Teile geteilt, von denen der eine getötet, der andere lebend gelassen wurde. Es lieſs sich in dem letzten Falle nach einiger Zeit viel Schwefelsäure nachweisen, in dem ersteren nicht.

Im weiteren kritisiert Vf. die Verss. von OLIVIER (88. 1100), welcher zu einem dem des Vfs. ziemlich entgegengesetzten Resultate gelangt war. Aus dieser Kritik, die mit dem Vorwurfe abschlieſst, daſs OLIVIER weder die normalen Vorgänge bei den Schwefelbakterien von den krankhaften, noch selbst ein lebendes Individuum von einem toten etc. unterschieden habe, heben wir noch folgende Mitteilung des Vfs. hervor. Die dunklen Schwefelkörnchen der Bakterien sind nicht krystallinisch und nicht einmal fest, sondern Tropfen von öliger oder weicher Beschaffenheit. In lebenden Zellen findet niemals Krystallisation statt, sofort aber nach dem Tode. Die Tröpfchen vereinigen sich zu gröſseren Massen, welche sich in Krystalle umwandeln, die auf

eine oder andere Weise die Zellen verlassen. Man findet dann die Zellfäden mit anhängenden Krystallen besetzt, oder diese sind in der umgebenden Fl. verteilt. Auch diese Erscheinung hat OLIVIER gesehen, ohne sie indessen irgendwie erklärt zu haben. (Extrait des Annales de l'Institut Pasteur **3**. Nr. 2. Sep. 1—12. Zürich.) SACHSSE.

**Theodore Leone**, *Über die Reduktion der Nitrate durch Keime.* Im Anschlusse an eine frühere Arbeit (**87**. 280 und 359) hat Vf. Untersuchungen angestellt, ob die Nitrate, wie man allgemein annimmt, zu Ammoniak reduziert werden, und ob die Keime, welche diese Reduktion bewirken, den bei der Reduktion der Nitrate und Nitrite entstehenden Stickstoff assimilieren. Er ist zu dem Ergebnisse gelangt, dafs aus den Nitraten nicht Ammoniak entsteht und dafs der bei der Reduktion der Nitrate und Nitrite sich bildende Stickstoff vollständig in Freiheit gesetzt wird.

Ferner hat er beobachtet, dafs die Fäulnis organischer Substanzen sehr viel rascher vor sich geht, wenn der Nährflüssigkeit in hinreichender Menge $KNO_3$ zugesetzt wird. Letzteres verrichtet die Funktionen der atmosphärischen Luft und wirkt noch intensiver als dieselbe. (Gz. **20**. 98—103. Febr.) LE BLANC.

**L. De Blasi** und **G. Russo Travali**, *Über das Reduktionsvermögen der Mikroorganismen.* LEONE (**89**. II. 600) hatte Vf. vorgeworfen, dafs sie bei ihrer früheren Unters. über denselben Gegenstand (**89**. II. 599) unter nicht geeigneten Versuchsbedingungen gearbeitet hätten. Dieselben widerlegen diesen Vorwurf, zitieren andere Autoren, die zu denselben Resultaten wie sie selbst gelangt sind und haben einen Versuch genau nach den Vorschriften von LEONE ausgeführt; dieser zeigt ihnen jedoch nur, dafs kein in Frage kommender Mikroorganismus eine oxydierende Wirk. auszuüben im Stande ist. Ihre bisherigen Ergebnisse scheinen also bestätigt zu werden. (Gz. **1**. 18—24. Jan. Okt. 89. Bakteriolog. Inst. Palermo.) LE BLANC.

**Theodore Leone**, *Nitrifikation und Denitrifikation in der Ackererde.* Die Beobachtungen über Nitrifikation und Denitrifikation durch Keime im W. (**87**. 280. 359; **89**. II. 600) haben Vf. veranlafst, die Wirk. von frischem Dünger auf Ackererde in derselben Hinsicht zu studieren. Er brachte Gartenerde, mit frischem Pferdedünger gemengt, in einen Rezipienten, in den die Luft ungehindert eintreten konnte. Nach ungefähr 30 Tagen war sämtliche, im Boden enthaltene Salpetersäure zu Ammoniak reduziert, nach drei Monaten wiederum nur Salpetersäure vorhanden; salpetrige Säure war als Zwischenprod. aufgetreten. Das Experiment lehrt, dafs durch Zusatz von Dünger nicht nur die Nitrifikation der Erde zum Stillstande gebracht, sondern sogar die Reduktion der vorhandenen Nitrate und Nitrite bewirkt wird. Wurde nur eine geringe Menge Dünger zugesetzt, so ging die Reduktion nicht bis zu Ende vor sich. (Gz. **20**. 149—51. März. Dez. 89. Palermo.) LE BLANC.

**T. Leone**, *Bemerkungen zu der Notiz von L. de Blasi und G. Russo Travali: Über das Reduktionsvermögen der Mikroorganismen* (s. oben). Die Beobachtungen, welche Vf. gemacht hat, hält er als richtig aufrecht und meint, dafs das Phänomen der Nitrifikation nicht eingetreten sei, weil doch noch die günstigen Versuchsbedingungen gefehlt hätten. Er fügt hinzu, dafs die Thatsache der Reduktion der Nitrate durchaus nicht anzeige, dafs die Keime keine oxydierende Eigenschaft besäfsen; zugleich mit der Reduktion der Nitrate träte die Oxydation organischer Substanzen ein; ersterer Vorgang sei untergeordnet. (Es scheint, als ob die Keime die Rolle von Sauerstoffüberträgern spielten. Der Ref.) (Gz. **20**. 152—54. März. Jan. Palermo.) LE BLANC.

**J. Holfert**, *Bakterioktene und Pyoktene.* Für die von E. MERCK auf Vorschlag von STILLING in den Handel gebrachten Anilinfarbstoffe, welche, wie namentlich Methylviolett und Auramin, die Eiterung zu unterdrücken vermögen, schlägt Vf. aus philologischen Gründen an Stelle des Namens Pyoktanin den Namen Pyoktene vor. Da die Pyoktene die Mikroorganismen, welche die Eiterung hervorbringen, töten, sind

sie gleichzeitig Bakterioktene; es ist aber möglich, dafs es auch Bakterioktene giebt, welche keine Pyoktene sind. Die pyoktenen Eigenschaften des Methylvioletts und anderer Anilinfarben beruhen auf der Fähigkeit desselben, mit dem Eitererreger direkte Verb. einzugehen, also auf derselben Eigenschaft, vermöge deren sie das Protoplasma der Mikroorganismen substantiv färben. Die Tötung sämtlicher Mikroorganismen wird wegen der Verwandtschaft zu deren Protoplasma von den Anilinfarbstoffen sofort bewirkt, während Phenol und Sublimat nur langsam an die einzelnen Individuen herantreten können. (PZtg. **35**. 304—5. 17/5.) BODLÄNDER.

**Miquel**, *Der Gehalt der Milch an Bakterien.* Die Milch enthält stets zahlreiche Bakterien (CNOPF, ESCHERICH **89**. II. 583. 584). Vf. fand, dafs Milch, welche bei ihrer Einlieferung ins Laboratorium 9000 Bakterien im ccm enthielt, eine Stunde später 31 750, nach 2 Stdn. 36 250, nach 3 Stdn. 35 000, nach 4 Stdn. 40 000, nach 7 Stdn. 60 000, nach 8 Stdn. 67 000, nach 9 Stdn. 120 000 u. nach 24 Stdn. 5 600 000 Keime ergab. Bei einem zweiten Vers. hatte sich die Anzahl der Keime von 9 500 auf 30 000 nach 4 Stdn., auf 251 000 nach 9 Stdn. und auf 63 Millionen nach 24 Stdn. vermehrt. Eine Milch, welche am Abend gemolken und die Nacht hindurch aufbewahrt gewesen war, enthielt nach 15 stünd. Aufbewahrung bei 15° eine Million, bei 25° 72 185 000, bei 35° 165 500 000, nach 21 Stdn. bei 15° über 6 Millionen, bei 25° 200 Millionen und bei 35° 180 Millionen Keime. (Ann. Microgr. 1889. Dez.; JPCh. [5.] **21**. 565—66. 15/5.) PROSKAUER.

**Fausto** und **Leone Sestini**, *Über die ammoniakalische Gärung der Harnsäure.* Schon vor zwei Jahren (Pisa vol. VI. Processi verbali. p. 14—15) haben Vf. darauf hingewiesen, dafs Harnsäure, die den atmosphärischen Einflüssen gegenüber sich als aufserordentlich beständig erweist, wie ihr Vorkommen z. B. im Guano zeigt, durch Zusatz weniger Tropfen gefaulten Urins in kurzer Zeit zersetzt wird. Vielfache Versuche haben nun gelehrt, dafs diese Zers. durch die im Urin enthaltenen Bacillen, besonders den Bacillus ureae und den Bacillus fluorescens bewirkt wird, und zwar sind die Zersetzungsprodd. je nach den Versuchsbedingungen verschieden. So entsteht in dem einen Falle nur $(NH_4)_2CO_3$ und $CO_2$:

$$\underset{\text{Harnsäure.}}{C_5H_4N_4O_3} + 8H_2O + 3O = 4(NH_4)_2CO_3 + CO_2,$$

in einem anderen Harnstoff; wahrscheinlich findet hierbei folgender Vorgang statt:

$$C_5H_4N_4O_3 + H_2O + O = \underset{\text{Alloxan}}{C_4H_2N_2O_4} + \underset{\text{Harnstoff}}{CON_2H_4}.$$

Das Alloxan hat sich allerdings bisher noch nicht nachweisen lassen. Es ist zu hoffen, dafs durch weitere Änderung der Methoden, d. h. durch Schaffung von Lebensbedingungen für andere Bacillen fernere Zersetzungsprodd. erhalten werden. (Gz. **20**. 133—39. März.) LE BLANC.

## Patente.

**W. Rödiger** in Firma **Kluge u. Co.**, Magdeburg. *Darstellung harter Harzseifen.* Der Zusatz des wasserfreien Natriumcarbonates zur Harzseife beim Verfahren des Hauptpatentes wird so reguliert, dafs sich ein hartes Hydrat des harzsauren Natriums bilden kann, indem man entweder die Bindung des überschüssigen W. durch das zugesetzte wasserfreie Natriumcarbonat mittels Erhöhung der Temperatur bis auf 80° oder durch Zusatz von etwa 5% Chlornatrium oder durch beide Mittel befördert, oder, falls in der Harzseife weiches, wasserarmes, harzsaures Natrium vorhanden ist, die Bild. des Hydrates durch Zusatz von W. oder Krystallsoda in auszuprobierender Menge herbeiführt. Dieses Verfahren wird auch bei der Fabrikation von Harzfettseifen angewandt, deren an Natron gebundene Säuren zu mehr als 50% aus Harzsäuren bestehen. (Pbl. **11**. 316. DRP. 50 817. 14/11. 88. — Zus.-Pat. zu 45 960. 5/4 88. — **89**. I. 831.)

Schluſs der Redaktion: den 3. Juni 1890.

# Chemisches Central-Blatt.

1890 Band I. No. 26. 25. Juni.

## Physiologische Chemie.

**A. Bruttini**, *Wirkung der Elektrizität auf die Gewächse.* Die Elektrizität beschleunigt die Keimung nicht. Wenn der elektrische Strom schwach ist, so äufsert er keine merkbaren Wirkungen auf die Pflanzen, ist er so stark, dafs er im Dunklen Lichtwirkung hat, so wird die Entwickelung verzögert. Die atmosphärische Elektrizität hat auf das Wachstum der Pflanzen keinen Einfluſs. In der Mehrzahl der Fälle war der Prozentgehalt an Mineralstoffen und Trockensubstanz in den elektrisierten Pflanzen gröfser, doch scheint dies keine notwendige und immer wiederkehrende Wirkung zu sein (vergl. **89**. II. 564.) (Agricol. Ital. **15**. 176—80; Bied. **19**. 295 bis 297. Mai.) Sachsse.

**H. von Krause**, *Stickstoffverlust beim Faulen stickstoffhaltiger organischer Substanzen und die Mittel, denselben zu beschränken oder zu vermeiden.* Zu den Verss. diente Kuhharn, welcher gewisse Substanzen als Zusätze erhielt, deren Einfluſs auf die Gärung festgestellt werden sollte. Die Menge dieser Zusätze betrug bei Superphosphat, Superphosphatgips, Gips und Kainit ca. 0,5—5% der faulenden M. Bei dem Kainit wurde der Zusatz bis auf 15% erweitert, ebenso wurde bei den übrigen Beimengungen eine Erweiterung des Zusatzes für angemessen gehalten. Der Zusatz von Thomasschlacke war zwischen 1 bis 15%, der von Torf beginnend mit 0,5% zu 2,5, 5, 7,5 und 10%, eine Menge, die genügt, um alle Feuchtigkeit aufzusaugen. Wasserzusatz wurde gegeben 25%, 50% und 100%, Chlornatrium und Chlorkalium zu 5% nur in je einem Vers., um den Einfluſs dieser Zusatzsubstanzen, besonders im Vergleiche zu Kainit, zu ermitteln.

Aus den Verss. ergiebt sich, daſs *Superphosphat* ein ganz vorzügliches Konservierungsmittel ist und selbst den *Superphosphatgips* übertrifft. Vielleicht ist der Grund darin zu suchen, daſs im Superphosphatgips bedeutend weniger lösliche Phosphate vorhanden sind, denn diese scheinen intensiver zu wirken, als die freie Säure. Der *Gips* hat eher eine gärungsbefördernde als gärungshindernde Eigenschaft, doch vermag derselbe eine dem Gehalte an Schwefelsäure äquivalente Menge Ammoniak zu binden. Wegen der offenbar gärungsfördernden Wirk. des Gipses, wodurch groſse Verluste an freiem N eintreten müssen, ist von einer Verwendung des Gipses als Konservierungsmittel unbedingt abzusehen. Über Kainit ergaben die Verss. durchaus günstige Resultate während kürzerer Perioden der Aufbewahrung, wohingegen bei längerem Stehen und bei eintretender Gärung die Verluste an freiem N sehr groſs sind. Für die Praxis läſst sich daraus der Schluſs ziehen, daſs Kainit nur dort zur Anwendung gelangen darf, wo der Dünger nur kürzere Zeit auf der Dungstätte lagern soll, doch fragt es sich immer noch, ob die schädliche Wirk. des Kainits sich noch bei der Gärung im Boden geltend machen kann, besonders da so konservierter Dünger, um gar zu werden, in leichten, der Luft zugänglichen Boden gebracht werden muſs. *Torf* befördert offenbar die Gärung organischer Substanzen und veranlaſst einen ziemlich bedeutenden Verlust an freiem N. Erst gröfsere Mengen von Torf sind im Stande, die N-Verluste einzuschränken, teils dadurch, daſs der Torf durch seine Humussäuren das freiwerdende $NH_3$ bindet, teils wegen seiner hygroskopischen Eigenschaften, wodurch er in Form von W. ein Ammoniak bindendes Medium zurückhält. Für die Praxis wird sich eine Anwendung von Torf nur dort empfehlen, wo der

Dünger stets auch die fl. Exkremente enthält und festgetreten wird, so daſs eine poröse Beschaffenheit des Düngers, wie sie ein gröſserer Torfzusatz leicht hervorruft, vermieden wird, folglich nur bei Bereitung von Tiefstalldünger oder bei sehr sorgfältigem Festtreten auf der Düngerstätte. Die Verss. mit Thomasschlacke haben negative Resultate ergeben. Dieselbe befördert offenbar die Gärung ganz auſserordentlich und vermag dabei nicht, wie der Phosphatgips, Ammoniak zu binden.

Aus den vergleichenden Verss., organische Substanzen bei freiem Luftzutritt und bei Abschluſs von Luft faulen zu lassen, ergiebt sich, wieviel Nachdruck auf eine richtige Behandlung des Düngers und der Jauchengruben zu legen ist, will man gröſsere Verluste an N vermeiden. Möglichster Luftabschluſs ist bei Aufbewahrung vor allem zu erstreben, darin liegt der groſse Vorteil, den die Bereitung von Tiefstalldünger gegenüber der Düngerbehandlung bei den gewöhnlichen Stalleinrichtungen stets behaupten wird. Für Düngerstätten ergiebt sich ferner, daſs ein möglichst festes Zusammenpressen zu erstreben ist und womöglich ein Abdecken der Grube. Es ist zu empfehlen, jedes auf die Dungstätte gebrachte Düngerquantum möglichst gleichmäſsig auszubreiten und sogleich vom Arbeiter festtreten zu lassen, ein Begehen der Dungstätte durch das Vieh ist möglichst gründlich und häufig durchzuführen. Für Jauchengruben ist ein möglichst fester Verschluſs eines der vorzüglichsten Konservierungsmittel. Ein Wasserzusatz kann erfolgen, soweit derselbe wirtschaftlich zulässig ist. Im ganzen wird es vorteilhaft sein, den Zusatz erfolgen zu lassen, da der damit für die Wirtschaft gewonnene N-Vorrat die Mehrkosten der Ausfuhr auſser in extremen Fällen voll ersetzen wird. Jede Vernachlässigung dieser Regeln kann auch bei Zusatz der besten Konservierungsmittel die empfindlichsten Verluste zur Folge haben, während dieselben auch bei stark auftretender Gärung bei Luftabschluſs auf ein Minimum herabsinken können. (JLw. **38**. 1—68. 21/5.) SACHSSE.

**E. Wollny**, *Verhalten der atmosphärischen Niederschläge zu Pflanze und Boden.* Die verschiedene Verteilung der Wasserzufuhr in den verschiedenen Vegetationsperioden übt einen sehr bedeutenden Einfluſs auf das Produktionsvermögen der Gewächse aus. Die höchsten Ernten werden im allgemeinen dann erzielt, wenn die Pflanzen zur Zeit der stärksten Entwickelung reichlich mit W. versehen werden, die niedrigsten, wenn den Gewächsen in diesem Zeitabschnitte nur spärliche Feuchtigkeitsmengen geboten werden. Das Ertragsvermögen gestaltet sich am besten bei einer ergiebigen Wasserzufuhr in dem zweiten und dritten, demnächst bei einer solchen in dem ersten und zweiten Entwickelungsstadium. Da aus allen Verss. über den Wasserverbrauch der Pflanzen hervorgeht, daſs derselbe zur Zeit der vollen Entwickelung der Pflanzen am höchsten ist, so muſs das Wachstum und das Produktionsvermögen der Pflanzen auf das stärkste geschädigt werden, wenn sie in diesen Perioden der gröſsten Entwickelung bis zur Körnerbildung dürsten müssen, gleichviel, ob ihnen vorher oder nachher reichlichere Wassermengen zur Verfügung stehen. Während in den vorstehenden Verss. der Einfluſs einer verschiedenen Verteilung der W. während längerer Vegetationsperioden, und zwar 1. bis zum Schossen, 2. vom Schossen bis gegen das Ende der Blüte, und 3. vom Ende der Blüte bis zur Reife untersucht worden war, wurde in einer zweiten Versuchsreihe die verschiedene Verteilung des W. während kürzerer Vegetationsperioden geprüft. Eine gewisse, nach einer bestimmten Regenhöhe berechnete Wassermenge wurde dem einen Vegetationsgefäſse alle Tage, einem zweiten in der doppelten Menge jeden zweiten Tag u. s. f. bis einem sechsten in der sechsfachen Menge jeden sechsten Tag gegeben. Beim Fortschreiten der Vegetation steigerte Vf. die Niederschlagshöhe allmählich von 2 auf 5 mm, in späteren Stadien verminderte er sie wieder von 5 auf 2 mm. Es war also die zugeführte Wassermenge für alle Gefäſse einer Reihe in Summa die gleiche, nur die Verteilung derselben eine verschiedene. Aus den Ernteermittelungen zieht Vf. den Schluſs, daſs die Verteilung der Niederschläge in kürzeren Perioden bei

gleicher Gröfse der Zufuhr einen ausgesprochenen Einfluſs auf das Produktionsvermögen der Kulturpflanzen ausübt, und daſs in dem vorliegenden Falle bei einer mittleren Häufigkeit der Wasserzufuhr die höchsten Erträge erzielt wurden, während bei öfter oder seltener erfolgten Anfeuchtung die Ernten zurückgingen. Die Ursache dieser Erscheinung liegt wahrscheinlich darin, daſs das W. bei häufigerer Befeuchtung nur den oberen Schichten zu Gute kam, sowie daſs durch Verdunstung gröſsere Mengen verloren gingen, in dem Falle jedoch, wo das W. seltener, dann jedoch in gröſserer Menge gegeben wurde, bis zum Boden der Gefäſse eindrang und mit der wachsenden Entfernung von der Oberfläche in geringerem Maſse verdunstete. (Forsch. auf dem Gebiete der Agrikulturphys. **12**. 423—38; Bied. **19**. 289—95. Mai.) Sachsse.

**E. Wollny**, *Einfluſs der Farbe des Bodens auf dessen Feuchtigkeitsverhältnisse und Kohlensäuregehalt.* Die verschiedene Farbe wurde durch Bedecken des Bodens mit Steinkohlen-, resp. Marmorpulver hergestellt. Unter sonst gleichen Umständen enthält der hell gefärbte Boden mehr Feuchtigkeit als der dunkel gefärbte. Wenn nun auch die unmittelbare Übertragung dieser Ergebnisse auf die natürlichen Bodenverhältnisse nicht statthaft ist, da der natürliche Boden seine Farbe den in der ganzen M. gleichmäſsig verteilten Bestandteilen (Humus, Eisenoxyd) verdankt, so hält Vf. doch die Resultate seiner Verss. für die Erklärung einiger natürlicher Vorgänge im Boden für wohl geeignet. So werden z. B. die humusreichen Erden nicht nur wegen ihres höheren Wassergehaltes, sondern auch wegen ihrer dunkleren Farbe mehr W. durch Verdunstung verlieren, als die humusarmen, die gewöhnlich hell gefärbt sind. Die bei Ausführung eines Vers. angestellten Ermittelungen über die Sickerwassermengen ergaben in Übereinstimmung mit dem obigen, daſs von derselben Niederschlagsmenge in dem helleren Boden gröſsere Wassermengen absickern, als in dem dunkleren, offenbar, weil der letztere eine gröſsere Verdunstung hat als der erstere.

Die Verss. über den $CO_2$-Gehalt der Bodenluft bei verschiedener Farbe der Bodenoberfläche zeigten, daſs die günstige Wirk. der dunklen Farbe auf die Bodentemperatur und damit auf die Stärke der Zers. der humosen Stoffe im Boden sich nur bei wolkenlosem oder wenig bedecktem Himmel geltend macht. Bei trüber Witterung verschwindet sie, während dagegen durch den relativ höheren Wassergehalt des hell gefärbten Bodens die Zers. der organischen Substanzen in demselben gesteigert wird. Unter dem Vorbehalte, daſs bei Wiederholung der Verss. die mitgeteilten Ergebnisse bestätigt werden, leitet Vf. aus denselben den Schluſs ab, daſs der Boden bei heiterem, warmem u. trockenem Wetter um so reicher, bei trübem, kühlem u. feuchtem Wetter um so ärmer an $CO_2$ unter sonst gleichen Umständen ist, je dunkler seine Oberfläche gefärbt ist. (Forschungen auf dem Gebiete der Agrikulturphys. **12**. 385 bis 408; Bied. **19**. 299—303. Mai.) Sachsse.

**S. Gabriel**, *Einfluſs des Dämpfens auf den Nährwert der Lupinen.* Abgesehen von einer rein mechanischen Wirk. (Zersprengen geschlossener Zellen, Erweichen harter und grober Teile) üben die Wasserdämpfe auch einen chemischen Einfluſs auf den Nährwert aus, dessen Bedeutung allerdings kaum bekannt ist. Wir wissen z. B. mit Bestimmtheit, daſs die Eiweiſsstoffe mit W. von hoher Temperatur zum Teil in Albumosen und Peptone übergehen, und daſs diese in einfachere N-haltige Substanzen gespalten werden. Über die Bedeutung der Peptone und einiger ihrer Spaltungsprodukte, wie Asparagin, sind allerdings erfolgreiche Unterss. angestellt, wie jedoch diese Körper im Verein mit der Unzahl von Stoffen wirken, welche überhaupt aus der Eiweiſszers. hervorgehen, ist eine offene Frage, deren Beantwortung nur vom praktischen Tiervers. erwartet werden kann. Bei einem solchen, den Vf. auf Anregung von Weiske anstellte, erhielten Hammel in einer ersten Periode täglich 1000 g Wiesenheu, in der zweiten auſserdem noch 250 g gewöhnliche Lupinen und in der dritten eine äquivalente Menge gedämpfter Lupinen. Von diesen war $^1/_4$ des ge-

samten Eiweifs durch das Dämpfen in andere Verbb., und zwar zur Hälfte in peptonartige, zur anderen Hälfte in amidartige Verbb. übergeführt worden.

Aus der Zusammenstellung der Verdauungskoeffizienten beider Lupinenarten gelangt Vf. zu dem Resultate, dafs die Verdaulichkeit der Lupinen durch das Dämpfen bei Hochdruck erheblich herabgedrückt worden ist. Da die gespannten Wasserdämpfe auf die Nährstoffe der Lupinen in ähnlicher Weise einwirken wie die Verdauungssäfte, so hätte man eher das Gegenteil erwarten dürfen. Die Erwartung bezüglich besserer Ausnutzung traf indessen nur insofern ein, als bei der Fütterung mit gedämpften Lupinen nicht ein einziges Korn unversehrt den Darmkanal verliefs, während bei der Fütterung mit gewöhnlichen Lupinen zahlreiche Körner unverdaut abgingen. Wenn die gedämpften Lupinen trotzdem bedeutend schlechter ausgenutzt worden sind, wie die ursprünglichen, so mufs man annehmen, dafs neben den oben erwähnten Veränderungen noch andere stattgefunden haben, welche die Verdaulichkeit ungünstig beeinflussen und in ihrer Wirksamkeit weit überwiegend sind.

Man wird nicht fehlgehen, wenn man die hohe Dampftemperatur als die hauptsächlichste Ursache der verminderten Verdaulichkeit betrachtet. Vf. nimmt an, dafs durch dieselbe Hydratwasser aus den Nährstoffen ausgeschieden worden ist (ähnlich wie auch gewisse Metallhydroxyde beim Erhitzen mit W. Hydratwasser verlieren). Durch den Verlust des Hydratwassers bleibt zwar der chemische Charakter der Nährstoffe unberührt, dagegen können ihre Löslichkeits- und somit auch ihre Verdaulichkeitsverhältnisse bedeutend geändert werden.

Noch auffallendere Versuchsergebnisse erhält man, wenn man die Zahlen für die Stickstoffbilanz ins Auge faſst. Obgleich während der Fütterung mit gewöhnlichen Lupinen volle 3 g N mehr resorbiert worden sind, als bei der Fütterung mit gedämpften Lupinen, so ist der Ansatz im ersten Falle keineswegs gröfser, sondern bleibt im Gegenteile hinter dem Ansatze mit gedämpften Lupinen um eine Kleinigkeit zurück. Die Eiweifsstoffe beider Lupinenarten verhalten sich also erheblich verschieden. Von dem Eiweifs der gedämpften Lupinen ist eine viel geringere Menge nötig, um denselben Effekt zu erreichen, und dieser Unterschied gewinnt noch mehr an Bedeutung, wenn man bedenkt, dafs bei der Fütterung mit gedämpften Lupinen auch weniger N-freie Substanz verdaut worden ist, mithin weniger eiweifsersparende Stoffe vorhanden waren. Es wird daher der Schluſs nahe gelegt, dafs die bei der Einw. von gespannten Wasserdämpfen auf Eiweifsstoffe entstehenden Amidsubstanzen eine ganz bestimmte Bedeutung für die Ernährung haben. Bis jetzt ist nur das Asparagin als eiweifsersparend bekannt, doch ist gerade die Anwesenheit dieses Körpers ausgeschlossen, da es sich unter den vorhandenen Versuchsbedingungen nicht bildet, auch würde die eiweifsersparende Kraft des Asparagins bei weitem nicht ausreichen, um solche bedeutende Wirkk. verständlich zu machen. Da andere Amidsubstanzen, wie Taurin, Tyrosin nach Angaben von Zuntz nicht nur nicht eiweifsersparend wirken, sondern sogar den Stoffumsatz beschleunigen, so hat es den Anschein, als ob gerade die uns am wenigsten bekannten Amidsubstanzen die physiologisch bedeutsamste Rolle spielen. (JLw. **38**. 69—89. 21/5. [Dez.] Breslau. Tierchem. Inst. d. Univ.) Sachsse.

**H. Weiske u. E. Flechsig**, *Übt die Beigabe von Ammoniumsalz zu einem an Eiweifsstoffen armen, aber an Kohlehydraten reichen Futter beim Pflanzenfresser eine ähnliche eiweifssparende Wirkung aus wie das Asparagin?* Vf. verneint auf Grund seiner Verss. die aufgeworfene Frage und meint daher, dafs diese dem Asparagin eigentümliche Wirkung wohl auch nicht lediglich auf die Ammoniakbildung aus dem Asparagin im Organismus zurückzuführen sei. (JLw. **38**. 137—48. 21/5. [Dez. 89.] Breslau. Thierchem. Inst. d. Univ.) Sachsse.

**Sheridan Delépine**, *Abscheidung von Cystin durch Fermente.* Vf. hat nach der Methode von Löbisch eine Reihe von Cystinbestimmungen in Harnen ausgeführt.

wobei er fand, daſs der Cystinbetrag aus derselben Probe unter verschiedenen Umständen recht verschieden ausfallen kann. Wird die Probe, wie Löbisch empfiehlt, mit Essigsäure stark angesäuert, so tritt die Fällung langsamer ein, als wenn man dieselbe einer spontanen sauren Gärung überläſst, welche niemals eine so starke saure Rk. hervorruft, wie durch Essigsäure. Werden die Fll. sorgfältig filtriert, so wird die Cystinfällung oft auf Tage hinaus verzögert. Wird eine Probe, in welcher die Cystinausscheidung begonnen hat, sorgfältig filtriert, so wird die weitere Fällung auf mehrere Tage unterbrochen. Wurden Urinproben, welche nach Kontrollverss. Cystin enthielten, auf einer Temperatur von 60° erhalten, so konnte nachher durch das gewöhnliche Verfahren kein Cystin mehr abgeschieden werden. Verdampfung schien die Menge von Cystin, die sich aus einer gegebenen Probe erhalten lieſs, nicht wesentlich zu erhöhen. Die gröſste Ausbeute an Cystin konnte erhalten werden, wenn man die Probe bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Tage stehen lieſs, vorausgesetzt, daſs der Nd. sich abschied, solange noch der Harn sauer war. Eine ähnliche Ausbeute konnte schneller erhalten werden, wenn man die Fl. 24—36 Stunden lang auf weniger als 40° erhielt. Setzte man einen Tropfen von Urin, aus welchem sich Cystin abgesetzt hatte, und welcher viel Bakterien u. Torulaformen enthielt, zu einer sorgfältig filtrierten Menge desselben Urins, so erfolgte in diesem Filtrate in 24 Stunden ein Cystinniederschlag, wobei der Urin gleichzeitig reich an Bakterien und Torula wurde, während ein anderer, nicht geimpfter Teil desselben Filtrats nach 96 Stunden noch kein Cystin abgeschieden hatte. Aus den angeführten Thatsachen schlieſst Vf. zunächst, daſs der einfache Zusatz einer Säure, in welcher Cystin nicht l. ist, nicht zur Abscheidung des Cystins aus dem Harne hinreicht. Die Anschauung über den Zustand des Cystins in dem Harne ist wahrscheinlich ungenau; in gewissen Urinen scheint eine Verb. zu bestehen, welche unter dem Einfluſs einer Gärung Cystin giebt. Die Organismen, welche diese Gärung bewirken, lassen sich durch gewöhnliche Filtration entfernen, und bestehen daher aus groſsen Formen, wahrscheinlich Torula. (RSP. **47**. 198—99. 20/2.) Sachsse.

**V. Grandis**, *Einfluſs der Muskelarbeit, des Hungers und der Temperatur auf die Entwickelung der Kohlensäure.* Vf. stellte Verss. mit vier Hunden an, die in drei Stunden 17 km durchliefen. Die entwickelte $CO_2$ wurde mit der in einer gleich langen Ruheperiode entwickelten verglichen. Dasselbe wurde wiederholt, nachdem die Hunde gehungert hatten, auch erhielten sie kein W. Die während der Arbeit ausgegebene $CO_2$ erwies sich gröſser als die in der Ruhe entwickelte, gleichviel wie der Ernährungszustand der Tiere war. Hungernd und ermüdet gaben die Tiere weniger $CO_2$ aus, wie im normalen Zustande, doch entwickelten sie hungernd in den ersten Stunden nach der Arbeit viel mehr $CO_2$ wie im normalen Zustande. Das Körpergewicht nimmt weit rascher ab, wenn das Tier sich ermüdet, als wenn es hungert. Durch eine 6-stündige Arbeit, wird das Tier so angegriffen, als wenn es 4 Tage gehungert hätte. Auch wenn das Tier durch Hungern sehr abgenommen hat, besteht immer ein Verhältnis zwischen geleisteter Arbeit und Abnahme des Körpergewichts. Letztere wird nicht merklich davon beeinfluſst, ob das Tier in Wärme oder Kälte hungert. Füttert man das Tier nach der von Voit angegebenen Weise mit doppelten Mengen, so wird das durch ein 7-tägiges Hungern verlorene Körpergewicht in 3—4 Tagen wieder ersetzt, doch ist dieser Ersatz nicht möglich, wenn nur mit Fleisch gefüttert wird. Die Atmung wird durch das Hungern verlangsamt, ebenso die Herzthätigkeit, besonders in der Wärme. (Arch. Italien de Biologie **12**. Bied. **19**. 349. Mai.) Sachsse.

**A. Sheridan Lea**, *Natürliche und künstliche Verdauung.* Bei der künstlichen Verdauung fehlen viele Bedingungen, unter welchen die natürliche verläuft. Vf. nennt: die fortwährende Bewegung und Mischung der verdauenden Massen, die konstante Ent-

fernung der Verdauungsprodd. und die fortwährende Zuführung frischer Portionen verdauender Säfte. Hierdurch wird bedingt, daſs die natürliche Verdauung viel schneller und vollständiger ist, als die künstliche. Um die Verhältnisse den natürlichen ähnlicher zu machen, hat Vf. den folgenden Apparat konstruiert. Durch ein cylindrisches Gefäſs strömt auf 40° erwärmtes W. Im Innern dieses Gefäſses hängt ein zweites Gefäſs, welches durch ein Rohr mit der Aufsenwelt in Verb. steht, so daſs man seinen Inhalt nach Willkür abziehen oder erneuern kann. Das Material, welches verdaut werden soll, nebst der Verdauungsflüssigkeit befindet sich endlich in einem U-förmigen Schlauche aus Pergamentpapier, der in dem inneren Gefäſse frei aufgehangen ist u. umgeben wird durch Füllung dieses inneren Gefäſses mit einer Fl. von derselben Zus., indes ohne Verdauungsferment. Dieser Pergamentdialysator wird endlich durch einen Motor in beständiger Bewegung gehalten. Die dritte Bedingung, konstante Zuführung verdauender Säfte, zu erfüllen, war freilich unmöglich, aber auch ohne dies geht die Verdauung in diesem Apparate viel schneller vor sich als unter gewöhnlichen Umständen in einer Flasche. Den geschilderten Apparat hat nun Vf. zu zwei Reihen von Verdauungsversuchen angewandt, und zwar 1. zu Verss. über die Einw. von Speichelferment auf Stärke. Als Resultate hebt Vf. nochmals die gröſsere Geschwindigkeit der Umwandlung mit Hülfe seines Apparates hervor. Die Menge des rückständigen Dextrins ist viel kleiner als bei den Verss. unter gewöhnlichen Umständen, woraus Vf. schlieſst, daſs unter den noch günstigeren Verhältnissen des Organismus die ganze Stärke in Zucker umgewandelt werden wird. Ein anderer Zucker als Maltose konnte nicht beobachtet werden. Eine zweite Reihe von Verss. betrifft die tryptische Verdauung von Proteïnsubstanzen, namentlich von Fibrin. Auch hier war die Menge des verdauten Proteïns viel gröſser als in einem gewöhnlichen Gefäſse, doch war der Betrag des entstandenen Leucins und Tyrosins, wenn auch nur ein wenig, geringer in dem Dialysator als in einer Flasche. (RSP. **47**. 192—97. 20/2.) SACHSSE.

**H. Levy**, *Verhalten einiger Thiophenderivate im tierischen Stoffwechsel.* Das Thiophen $C_4H_4S$ wird nach HEFTER im Organismus nicht oxydiert und bewirkt auch keine Vermehrung der Schwefelsäure im Harne, findet sich aber in demselben nahezu quantitativ in Form des sog. neutralen Schwefels wieder. Vf. gab Kaninchen die *α-Thiophensäure*, $C_4H_3SCOOH$, als Natronsalz zu 2 g täglich subkutan. Die Substanz erwies sich durchaus ungiftig. Sie paart sich im Körper mit Glykokoll zu einer der Hippursäure analogen Verb. der *α-Thiophenursäure*, $C_7H_7NSO_3$, die als solche aus dem Harne sich darstellen läſst (farblose, der Hippursäure ähnliche Prismen F. 171°). Beim Kochen mit Barytwasser wird sie quantitativ genau in Thiophensäure und Glykokoll gespalten. Thiotolen (Methylthiophen, $C_4H_3SCH_3$) wird von Hunden bis zu 2 g pro Tag vertragen, es wird höchstens in ganz geringen Mengen zu Thiophensäure oxydiert, der gröſste Teil in unbekannte Prodd. verwandelt. Kaninchen gingen schon nach subkutaner Einspritzung von 1 g Thiotolen zu Grunde. (Diss. Königsberg 1889; Cm. 1890. 340. 10/5.) SACHSSE.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

**Ed. Lehmann**, *Die sibirischen Cedernüsse und ihre Bestandteile.* Die Nüsse der sibirischen Ceder (Pinus Cembra L.) werden in Sibirien und Ostrufsland vielfach als Nahrungs- und Genufsmittel gebraucht. Sie enthalten 56 % fettes Öl, 6 % Pflanzenalbumin, 2,7 % Zucker, 1,6 % Stärkemehl, 9,0 % W. und 2,6 % Asche; der Rest ist Cellulose. Das Öl gehört zu den trocknenden, enthält nur geringe Mengen flüchtige Fettsäuren, hat $D_{15}$. 0,9255 und E. — 38°; es ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ll., in 95 % A., in Glycerin und in Eisessig unl., in absolutem A. in der Kälte im Verhältnis 1 : 20 beim K. des A. im Verhältnis 1 : 5—6 l. Mit Silber-

nitrat tritt keine Reduktion ein. Das Öl besteht zu 6% aus Trimyristin, zu 90% aus dem Glyceride einer der Leinölsäure ähnlichen Säure, die $D_{16}$. 0,911 besitzt und bei — 6 bis — 7° zu einer gelblich-weifsen, weichen Krystallm. erstarrt. Der Zucker dreht in seinen Lsgg. die Polarisationsebene nicht und reduziert leicht FEHLING'sche Lsg. Das Stärkemehl ist sowohl in dem Endosperm, als in dem Embryo enthalten. Die Asche enthält 17,4% CaO, 5,13% MgO, 24,16% $K_2O$, 9,35% $Na_2O$, 0,682% $Fe_2O_3$, 32,11% $P_2O_5$, 0,31% $SiO_2$, Spuren HCl, 0,981% $SO_3$, 6,2% $CO_2$. In den Epidermiszellen der Samentesta ist ein brauner Farbstoff enthalten. — Vf. giebt auch eine Beschreibung des anatomischen und histologischen Baues der Samen. (PRu. **29**. 257—64 und 273—78. 2/1. Tomsk.) BODLÄNDER.

**O. Kellner**, *Geschälter Reis.* Im geschälten Reis finden sich weniger Eiweifs, Fett und Asche wie im ungeschälten. Der auf Trockensubstanz bezogene Gehalt an Stärke in dem Reiskorne ändert sich nur unbedeutend, die abfallende Kleie beträgt nur etwa 7,3% vom Gewichte des verarbeiteten Reises, 91—92% werden als geschälter Reis erhalten. In diesem erscheinen etwa $^3/_4$ des gesamten Rohproteïns, die Hälfte des Fettes und $^{19}/_{20}$ der Kohlehydrate, die sich im rohen Reis befanden, wieder. Der beim Schälen verloren gehende Staub scheint hauptsächlich aus der Testa der Körner zu bestehen und beträgt etwa 1,8% des Trockengewichtes. Wird der geschälte Reis mit W. gewaschen, ehe man ihn als Speise zubereitet, so verliert man dadurch etwa 5,4% der Trockensubstanz, und zwar Eiweifs, Fett, Faser und Asche, jedoch keine Kohlehydrate. Der Verlust rührt jedenfalls von etwas Kleie her, die den Körnern noch anhaftete. Die Angaben beziehen sich auf japanischen Reis, welcher allgemein sehr arm an Mineralstoffen zu sein scheint; nach 12 Analysen fanden sich nur 1,15% Reinasche in rohem, 0,5% in geschältem Reis. In der Asche von ungeschältem Reis wurden 22,7% $K_2O$ und 51,5% $P_2O_5$ gefunden. Die Reiskleie enthielt in der Asche 16,7% $K_2O$ und 45,1% $P_2O_5$, während die gesamte Asche 9,45% von der Trockensubstanz der Kleie betrug. 100 Teile roher Reis enthalten 0,26 $K_2O$ und 0,59 $P_2O_5$, auf 7,35 abfallende Klei kommen 0,12 Kali und 0,30 $P_2O_5$, sonach wird gerade die Hälfte des Kali und der Phosphorsäure beim Schälen des Reises in die Kleie gelangen. (Imp. College of Agricult. and Dendrology, Komaba, Tokio, Japan. Bull. **5**. 1—7; Bied. **19**. 347. Mai.) SACHSSE.

**Marpmann**, *Über die konservierenden Eigenschaften von Boroglycin, Boroglycinlauge und Boroglycinkonservesalz.* Das Boroglycin von ROHKRÄMER u. Sohn in Erfurt soll durch „Kondensation von Borsäure mit Zucker" (?) erhalten worden sein; es ist in W. l., schm. bei 160°. Die Boroglycinlauge stellt eine dicke, süfse Fl. vor, welche aufser Borax Zucker enthält, u. das Konservesalz besteht aus einer Mischung von Boroglycin, Kochsalz und Zucker. Vf. machte mit diesen Präparaten an verschiedenen Nahrungsmitteln Verss., welche ergaben, dafs in erster Linie das Boroglycin ein gutes Konservemittel für Milch und Fleisch ist; für letzteres leistet auch das Konservesalz gute Dienste, aber weniger geeignet ist es für Milch. Konservesalz dürfte das Räuchern von Fleisch und Seefischen ersetzen. (PCH. **31**. 283—86. 15/5. [Mai.] Gr. Neuhusen.) PROSKAUER.

**H. Bitter**, *Versuche über das Pasteurisieren der Milch.* Die Leistungen der bisher konstruierten Pasteurisierapparate sind in wirtschaftlicher wie hygienischer Beziehung durchaus ungenügende. Vf. beschäftigte sich daher mit dieser Frage u. konstruierte einen Apparat nach den folgenden Prinzipien: „Es sollte möglich werden, die Milch darin auf eine beliebige Temperatur rasch zu erwärmen und beliebig lange genau auf dieser Temperatur zu erhalten. Dabei mufste man vollständig sicher sein, dafs die betreffende Temperatur auch auf sämtliche Milchteilchen genau gleich lange einwirkte. Demgemäfs war vor allem für eine sehr feine Regulierbarkeit der Temperatur und eine ganz gleichmäfsige Wärmeverteilung zu sorgen. Der Apparat sollte

das Pasteurisieren grofser Mengen Milch in kurzer Zeit gestatten, mufste in Betrieb u. Bedienung einfach u. ohne geschultes Personal zu handhaben sein.“ Der auf diesen Prinzipien gebaute Apparat, welcher bei der Prüf. den gen. Bedingungen entsprach, besteht aus einem etwa 50 l fassenden Gefäfs von verzinntem Kupfer, welches durch einen übergreifenden kupfernen Deckel verschlossen werden kann. Nahe der inneren Wand desselben, ca. 2 cm davon entfernt, läuft ein weites Schlangenrohr von verzinntem Kupfer, welches am Boden des Gefäfses in ein zweites, in der Mitte des Gefäfses sich erhebendes, enger gewundenes Schlangenrohr übergeht. Letzteres liegt am oberen Rande um, kehrt zwischen den Lücken des aufsteigenden Rohres zum Boden zurück, durchsetzt denselben und endet aufsen offen. In diesem Rohrsysteme zirkuliert der zur Erwärmung der Milch nötige Wasserdampf, welcher oben in die Schlange eintritt; aufserdem ist eine Vorrichtung angebracht, um das Kondenswasser aus der Schlange abzuführen. Ein mechanisches Rührwerk gestattet aufserdem ein gutes Durchmischen der zu erwärmenden Milch. Der Apparat wurde von Seidenstickek gebaut. Die Abtötung der Saprophyten in Vollmilch gelang bei 35 Min. dauerndem Erwärmen auf 68° ziemlich vollständig. Die wenigen am Leben gebliebenen Bakterien entstammen wahrscheinlich Sporen resistenter Arten und würden wohl auch durch eine Verlängerung der Erhitzungsdauer kaum vernichtet werden. Bei Magermilch führte ein 15 Minuten langes Erhitzen auf 75° eine Vernichtung der das rasche Verderben der Milch bewirkenden Bakterien herbei. Es ist nicht ratsam, die Temperatur über 96° zu wählen, weil sonst die Milch stark zu schäumen beginnt. Es gelingt also durch zweckmäfsiges Erhitzen in Verb. mit der Sterilisation des Milchkühlers und der Transportgefäfse mittels Dampf in der That, eine den hygienischen Anforderungen und den Ansprüchen des Konsumenten und Produzenten völlig genügend haltbare Milch herzustellen. Die Haltbarkeit der pasteurisierten Milch selbst im heifsesten Sommer kann man zu mindestens 30 Stdn. annehmen, meist wird dieselbe sogar noch etwas gröfser sein. Bei Aufsentemperaturen unter 22° steigt die Haltbarkeit der Milch fast mit jedem Grade, den man heruntergeht, wodurch eine Versendung der pasteurisierten Milch möglich wird. Der Ausrahmungsgrad der Milch, ihre Verbutterungsfähigkeit, sowie der Geschmack der Butter hatte nach dem Pasteurisieren nicht gelitten. (ZH. 8. 240—86. Breslau. Hyg. Inst.) Proskauer.

**A. Lazarus**, *Die Wirkungsweise der gebräuchlicheren Mittel zur Konservierung der Milch.* Soda u. Natrondicarbonat wirken auf keine der vom Vf. untersuchten Bakterienarten entwickelungshemmend ein; die Gerinnung der Milch wird nicht verzögert, die Vermehrung mancher pathogener Bakterien, z. B. der Cholerabacillen, vielmehr begünstigt. Diese Zusätze erscheinen um so mehr bedenklich, als sie durch Neutralisation der Säure die Gerinnung der Milch hemmen sollen und uns damit des einfachsten Mittels zur Erkennung ihrer verdorbenen Beschaffenheit berauben. Kalk entfaltet in den zulässigen Dosen (1,5 g pro Liter Ätzkalk, von Kalkmilch wurden 5—10% zugesetzt) keine, Borax geringfügige, Bakterien hemmende Eigenschaften; Borsäure ist in der Milch und gegenüber den untersuchten Bakterienarten von minimalster, kaum merklicher Wirkung. Salicylsäure zeigt zwar wesentlich energischere Bakterienhemmung, als die bereits genannten Mittel, unter Umständen sogar Tötung mancher Bakterienarten, beeinflufst dagegen andere Arten, darunter der Typhus in den gleichen Dosen so gut wie gar nicht. Im Milchhandel sind daher alle üblichen konservierenden Zusätze zu beanstanden. Im Haushalte kann höchstens die Anwendung der Salicylsäure empfohlen werden, jedoch auch nur dann, wenn ausnahmsweise vollkommenere Konservierungsmethoden nicht anwendbar sind. Zur raschen Erkennung konservierender Zusätze in der Milch genügt es: a. eine Probe 1—2 Stdn. lang zu erhitzen. Eine braune bis braunrote Verfärbung der Milch deutet auf Zusatz eines alkalischen Konservierungsmittels, wie Soda, Natriumdicarbonat, Borax, Kalk; b. eine zweite Probe mit einigen Tropfen einer verd. Eisen-

chloridlsg. zu versetzen; violette Färbung zeigt Salicylsäure an. Borsäure ist in kleinen Dosen, welche der Milch ohne Geschmacksveränderung zugesetzt werden können, durch ein schnelles und einfaches Verfahren nicht nachweisbar. Derartige Mengen sind aber auf die Konservierung der Milch ohne Einfluſs u. für den menschlichen Körper unschädlich.

Vf. hat ferner noch den THIEL'schen Pasteurisierapparat geprüft. Der Apparat besteht aus einem Kupferblechcylinder mit wellenförmiger Wandung, über dessen innere Fläche die Milch aus einem im Deckel des Cylinders angebrachten Verteiler in dünner und gleichmäſsiger Schicht herabrieselt. Der Cylinder ist von einem zweiten aus Eisenblech mit Holzbekleidung versehenen Mantel zum Schutze gegen Wärmeausstrahlung umgeben. Der Mantelraum wird mit Dampf gefüllt und die Temperatur beliebig bis 100° reguliert. Hierbei wird die auf der inneren Wand des inneren Cylinders herabrieselnde Milch ebenfalls entsprechend erwärmt. Am Grunde des Cylinders angekommen, verläſst die Milch durch einen am Boden angebrachten Hahn den Apparat und flieſst auf den Kühler. Die mit verschiedenen pathogenen Bakterienarten geimpfte Milch wurde bei verschiedenen Temperaturen eine best. Zeit hindurch im Apparate belassen, indem während des Vers. die Abfluſsgeschwindigkeit die gleiche war. Mit der Höhe der Temperatur nahm die Zahl der lebensfähig bleibenden Saprophyten ab, bei Temperaturen über 80° war die Abtötung meist eine ziemlich vollständige, zwischen 70 und 80° dagegen die Wirk. eine unsichere, selbst bei verlängerter Einwirkung, da einmal die Abtötung ziemlich vollständig stattfand, das andere Mal nicht. Unterhalb 70° bleiben stets sehr viele Saprophyten lebensfähig. Im ganzen ging aus den Verss. hervor, daſs die Leistungen des THIEL'schen Apparates weder in der Wirk. auf die pathogenen Bakterien, noch auf die Saprophyten als genügend angesehen werden können. Wenn auch einige pathogene Bakterien schon bei relativ niedrigen Temperaturen abgetötet wurden, so war doch, z. B. für Typhusbacillen, innerhalb der Grenzen, welche für das Pasteurisieren praktisch in betracht kommen, die Wirk. viel zu unsicher. Bei 70° war die Tötung der Typhusbacillen selbst bei sehr langer Versuchsdauer noch nicht sicher bewirkt. (ZH. 8. 207—39. Breslau. Hyg. Institut.) PROSKAUER.

**A. Held,** *Über eine Verfälschung von Weinessig aus Weiſswein.* Vf. fand in einer Probe „Weinessig aus Weiſswein" eine beträchtliche Menge *Amylalkohol*, ungefähr 1%. Dieselbe war nichts weiter als das Prod. der Essiggärung eines beträchtliche Mengen Amylalkohol enthaltenden Alkohols. (Als.; RFa. 3. 150—51 Nancy.) HEFELMANN.

**F. Filsinger,** *Zur Verfälschung von Kakaofabrikaten, besonders der Schokoladen.* Von der Firma PETTY u. Co., Silverton, London, wird unter der Bezeichnung „Schokoladenbutter" ein angeblich reines, vegetabilisches, asche- und wasserfreies Fett in den Handel gebracht, das nur ein Drittel vom Preise der Kakaobutter kostet und als Substitut dieser dienen soll. Unter Benutzung der Methoden, welche Vf. in der gemeinschaftlich mit R. HENKING ausgeführten Arbeit: „Die chemische Untersuchung von Kakaoerzeugnissen", beschrieben hat, erhielt Vf. bei der Unters. nachstehende Resultate: a) F. des Fettes 29,2°; b) HÜBL'sche Jodzahl 4,70; c) KÖTTSTORFER'sche Verseifungszahl 248,2; d) HEHNER'sche Fettsäurezahl 91,6; e) F. der Fettsäuren 27,7°; f) BJÖRKLUND'sche Ä.-Probe: 3 g des Fettes lösten sich in 6 ccm Ä. von $D._{20}$ 0,725 klar auf. Nach der Abkühlung auf 0° entstand:

nach 5 Minuten schwache Trübung,
„ 6 „ starke Trübung,
„ 8 „ milchartige Trübung,
„ 9 „ starke Flockenabscheidung,
„ 15 „ starker Bodensatz;

g) Ä.-A.-Probe (FILSINGER): 2 g des Fettes gaben mit 6 ccm der Ä.-A.-Mischung (4 ccm Ä. vom D. 0,725 und 2 ccm A. vom D. 0,810) bei 18° keine klare Lsg., sondern eine trübe emulsionsartige Fl. Die „Schokoladenbutter" besitzt demnach eine viel niedrigere Jod- und höhere Verseifungszahl als das Kakaofett, so daſs es im Verein mit den Abweichungen im F. und dem Verhalten gegen Ä. und Ä.-A. gelingt, das mit dem neuen Surrogat versetzte Kakaofabrikat, bezw. das daraus abgeschiedene Fett als abnorm zu erkennen und auf Grund des Nahrungsmittelgesetzes zu beanstanden. (ChZ. **14**. 507.) HEFELMANN.

**M. Pabst**, *Nachweis von Oliventrestern im Pfeffer.* Das von WURSTER zum Nachweis von Holzschliff in Papier vorgeschlagene Dimethylparaphenylendiamin kann auch sehr gut verwendet werden, um Öltrester im Pfeffer nachzuweisen. Dieselben färben sich damit rot und unterscheiden sich dadurch gut von dem farblosen oder braunen Pfefferpulver. Zur Herstellung des Reagens mischt man 10 g Dimethylamin mit 20 g konz. HCl, fügt 100 g Eis hinzu und dann allmählich eine Lsg. von 7 g Natriumnitrit in 100 ccm W. Nach beendeter Rk. giebt man 30—40 g HCl u. 20 g Zinnfolie hinzu u. fällt nach Ablauf einer Stunde das Zinn durch granuliertes Zink. Man dekantiert die Fl. durch ein Filter, neutralisiert durch Natriumcarbonat, fügt 10 g Natriumdisulfit in konz. Lsg. u. so viel W. hinzu, daſs das Volum 2 l beträgt. Das Disulfit dient dazu, das Reagens klar zu erhalten u. vor Oxydation zu schützen. Giebt man zu 1—2 ccm des Reagens das verdächtige Pfefferpulver, so färben sich darin vorhandene Öltrester schön karminrot. — Auch die violette Färbung, die Thallin mit Holzgewebe giebt, läſst sich zur Erkennung der Verfälschung benutzen; doch tritt die Färbung langsamer auf, und das Reagens ist wenig beständig. (Msc. [4.] **4**. I. 470.) BODLÄNDER.

**F. Wallenstein**, *Kaffeeappreturen.* Die zur Qualitätsverdeckung des Kaffees in Triest gebrauchten Farb- u. Appreturmittel bestanden aus Federweiſs, welches mit folgenden Farbstoffen gemischt war: rot: Eisenoxyd; orange: bas. Bleichromat und Orange II; gelb: Eisenhydroxyd, Chromgelb u. Azogelb; grün: Malachitgrün, Methylgrün; blau: Berlinerblau, TURNBULL's Blau, Ultramarin; grau u. schwarz: gerbsaures Eisenoxyd, Graphit u. Kohle. Die rohen Kaffeesorten werden mit den Farbstoffen längere Zeit zusammengeschüttelt, wobei der Talk (Federweiſs) den Bohnen das glänzende Aussehen verleiht. (ZNH. **4**. 101—2. Mai. Wien.) PROSKAUER.

## Mineralogische und geologische Chemie.

**R. Schneider**, *Über künstlichen Silberwismutglanz.* Wird feinst gepulvertes Kaliumwismutsulfid (1 g) mit luftfreiem W. (30 ccm) übergossen, hierauf die berechnete Menge einer bis zum Verschwinden der Trübung mit Ammoniak vers. Silbernitratlsg. (1 : 30) hinzugefügt, das dicht verschlieſsbare Stöpselglas mit luftfreiem W. ganz angefüllt u. nach dem Verschlieſsen möglichst anhaltend geschüttelt, so erhält man nach der Gleichung:

$$H_2S.Bi_2S_3 + 2AgNO_3 = 2KNO_3 + Ag_2S.Bi_2S_3,$$

als schwarzgraues Pulver glatt *Silberwismutsulfid*, $Ag_2S.Bi_2S_3$, welches die Zus. des Silberwismutglanzes besitzt und auch dessen äuſseren Habitus zeigt, wenn man das Pulver über einem mäſsig starken Gebläse im bedeckten Tiegel schmilzt. Die so nach dem Erstarren erhaltene Masse kann mit Recht als *künstlicher Silberwismutglanz* bezeichnet werden. Letzterer ist leicht grauweiſs, besitzt ausgezeichneten Metallglanz, krystallin., feinblättriges Gefüge, ist ziemlich spröde, Härte ca. 3,5, $D^{15}$. 6,96 (derbes Erz nach RAMMELSBERG D. 692). Durch heiſse Salpetersäure, bez. sd. Salzsäure wird die Verb. vollständig zersetzt, mit Wasserstoff geglüht, tritt Red. zu

einem krystallin., blättrigen Gemenge von Silber und Wismut ein. — Aufser auf obige Weise erhielt Vf. den künstlichen Silberwismutglanz auch durch wiederholtes Schmelzen gleicher Mol. Schwefelsilber und Schwefelwismut im bedeckten Tiegel, konnte aber auch hier keine meßbaren Krystalle erhalten. (Jpr. [2.] **42**. 414—24. 27/3. [März.] Berlin.) WACHTER.

**Robert Otto**, *Eukairit aus Argentinien.* Das Mineral kommt nach den Beobachtungen des Ingenieurs E. HÜNICKEN in Villa Argentina, Provinz Rioja, Argentinien in den Famatina-Andes gangförmig vor, begleitet von Buntkupferkies etc. und Kalkspat. Die zumeist im Kalkstein aufsetzenden, zuweilen von Eruptivgestein durchbrochenen Gänge sind an der Oberfläche nur 1 cm stark, werden in der Tiefe mächtiger und sind 14 m unter Tag bereits 35 m stark. Die Analyse ergab 42,7% Ag, 25,5 Cu, 31,5% Se entsprechend der Formel AgCuSe, D. 7,641 und 7,661. Das Mineral kommt übrigens nicht nur in Skrikerum (Schweden), sondern auch in der Wüste Atacama, sowie mehrorts in Chile vor. (B. **23**. 1039—41. 28/4. [9/4.] Braunschweig. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

**Giovanni Struever**, *Über den Brookit von Beura in Ossola.* Vf. hat bei Gelegenheit einer Studienreise die Entdeckung gemacht, daſs in den berühmten Gneiſslagern von Beura sich auch geringe Mengen Brookit vorfinden; es ist dies bisher der einzige Fundort in Italien für dies Mineral. Einzelne Krystalle sind krystallographisch bestimmt, eine chemische Analyse ist jedoch noch nicht ausgeführt worden. (RAL. **4**. 77—79. Febr.) LE BLANC.

**Dioscoride Vitali**, *Chemische Analyse des Schwefelwassers von Tabiano.* In der Nähe von Tabiano entspringt eine Quelle, die 1600 l pro Stunde oder 384 hl pro Tag liefert, deren äuſserst klares W. den Geruch u. Geschmack von $SO_2$ hat u. zum Baden, Inhalieren u. Trinken benutzt wird. Die Temperatur ist Sommer u. Winter konstant, 10°, D. 1,0024. Die chemische Analyse ergab folgendes Resultat: Es waren in 1000 ccm enthalten:

| | | | |
|---|---|---|---|
| N | 0,0241 g | = | 19,2 ccm |
| $SO_2$ in Summa | 0,1151 g | = | 75,5 „ |
| $SO_2$ freie | 0,1135 g | = | 74,5 „ |
| $SO_2$ gebundene | 0,0016 g | = | 1,0 „ |
| $CO_2$ in Summa | 0,6873 g | = | 347,5 „ |
| $CO_2$-freie u. einfach gebundene | 0,5080 g | = | 256,9 „ |
| $CO_2$ einfach gebundene | 0,17927 g | = | 90,7 „ |
| $CO_2$-freie | 0,32872 g | = | 166,2 „ |
| Cl | 0,1354 g | | |
| Br | Spuren | | |
| J | 0,00085 g | | |
| $SO_3$ | 1,2872 g | | |

| | |
|---|---|
| $N_2O_5$ | Spuren |
| $N_2O_3$ | „ |
| $P_2O_5$ | „ |
| $Na_2O$ | 0,1643 g |
| $Li_2O$ | 0,0057 g |
| $(NH_4)_2O$ | 0,00156 g |
| CaO | 0,9000 g |
| MgO | 0,1210 g |
| FeO | 0,0045 g |
| MnO | Spuren |
| Organische Substanz | 0,0062 g |
| Rückstand (bei 180° getrocknet) | 2,9000 g |

Den Schluſs bildet eine Tabelle, in der die in verschiedenen italienischen und ausländischen Quellen enthaltenen Mengen von $SO_2$ (in ccm bezogen auf 1000 ccm W.) verglichen werden. Der Höchstbetrag an $SO_2$ enthält das W. vom Berge Alfeus (88,06 ccm), worauf das W. von Tabiano mit 75,5 ccm folgt. (Or. **13**. 37—51. Febr. Bologna. Univ.-Lab.) LE BLANC.

**J. W. Judd**, *Durch petrographische Untersuchung geführter Beweis des Auftretens chemischer Veränderung unter groſsem Drucke.* Die tieferen Teile der Erdrinde unterliegen beständig groſsem statischen Drucke durch die überliegenden Schichten u. zuweilen groſsem dynamischen Drucke infolge von Erdbeben, Faltungen etc. Durch

die petrographischen Untersuchungen wird bewiesen, daſs in allen Fällen, in denen die Krystallisation mit Kontraktion verbunden ist, durch Druck der Übergang aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand bewirkt wird. Krystalle, die sich unter groſsem Drucke gebildet haben, verlieren bei Aufhebung des Druckes häufig ihre Beständigkeit u. lösen sich in dem Magma wieder auf. Groſser Druck befördert die Durchdringung fester Körper mit Gasen u. Fll. Unter groſsem Drucke finden häufig Umwandlungen krystallisierter Substanzen ineinander ohne Änderung der chemischen Zers. statt. Andererseits können leicht Pseudomorphosen gebildet werden, indem die Lag. bestehender Verbb. u. die Bildung neuer Krystalle zuweilen durch Druck befördert wird. Wenn unter groſsem dynamischen Drucke die einzelnen Mineralien der Gesteine in Berührung kommen, so finden oft chemische Umsetzungen statt, und es entstehen neue Mineralien. (LChS. [20/3.*]; ChN. **61**. 188; JCh. **57**. 404—26.) BODLÄNDER.

## Analytische Chemie.

**G. Kottmayer**, *Neue Ablesevorrichtung für Büretten.* Die Vorrichtung bezweckt, das Auge zu zwingen, stets unter gleichem Winkel gegen die Bürettenlängsaxe hinzusehen, am besten im rechten Winkel, weil dabei die dunkle Zone des Meniskus am schärften begrenzt erscheint und die Lichtbrechung vermieden wird. Die Visierlinie muſs stets in einer längs der Bürettenaxe zu sich selbst verschiebbaren Ebene gedacht werden, auf welcher die Längsaxe der Bürette womöglich senkrecht steht; ferner darf diese zwischen zwei zusammengehörigen Ablesungen ihre Neigung gegen die Horizontale nicht ändern. Zur Erreichung dieses Zweckes in der Praxis

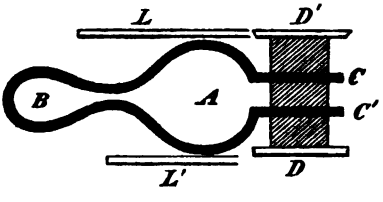



Fig. 97.

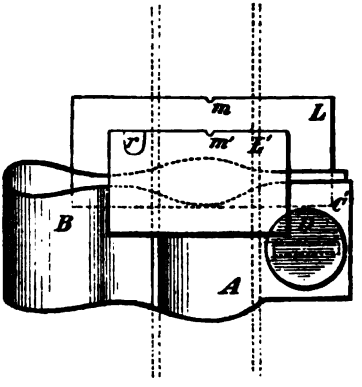



Fig. 98.

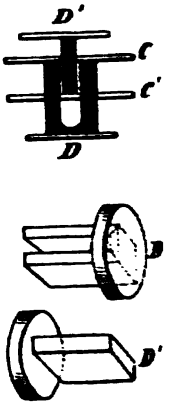
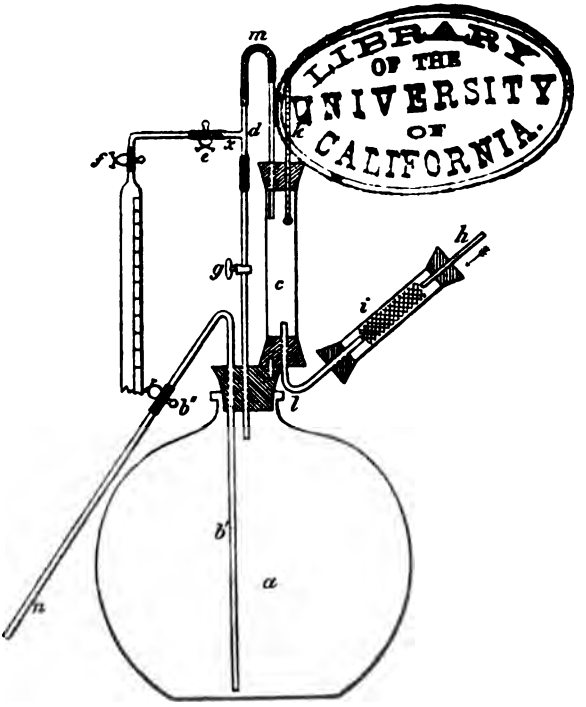



Fig. 99.

empfiehlt Vf. folgende einfache Vorrichtung. Ein ca. 2 cm breites, 1 mm dickes, federkräftiges Blech (Packfong) wird in die Form *BAcc'* (Fig. 97) gebogen, so daſs das Lumen bei *A* etwas kleiner ist als der äuſsere Durchmesser der Bürette. An die Rundung bei *A* werden zwei Lineale *L* u. *L'* angelötet. Die nach oben gekehrte Kante ist zugeschärft und hat genau in der Mitte eine ca. $^1/_2$ mm tiefe und ebenso breite Scharte, *m* u. *m'*. Die Verbindungslinie von *m* u. *m'* soll mit dem Diameter von *A* in der gleichen Vertikalebene liegen. Das vordere Lineal *L'* ist etwas nach innen geneigt und kürzer als das hintere *L*. Die dem Auge zugekehrten Flächen sind matt geschwärzt, jedoch hat das vordere Lineal beiderseits bei *r* (Fig. 98) einen mattweiſsen Fleck. Die beiden nach oben gekehrten Kanten der Lineale müssen

genau in einer Ebene liegen u. derart fixiert sein, daſs sie diese relative Lage beim Gebrauche der Vorrichtung nicht verändern. In aufrechter Stellung des Apparates soll die erwähnte Ebene möglichst genau horizontal sein. Steckt man durch das Lumen *A* der Federzwinge *BAcc'* eine passende Bürette, so muſs das vordere Lineal so weit nach innen geneigt sein, daſs es die Skalenfläche leise streift; das Ganze muſs an der Bürette festsitzen, so daſs ein leichtes u. zufälliges Verschieben ausgeschlossen ist. Um dennoch ein leichtes und sicheres Einstellen zu ermöglichen, ist an den Fortsätzen *cc'* der Federzwinge ein aus zwei Teilen bestehender Drücker *DD'* (Fig. 97 u. 99) angebracht, der ähnlich wie ein Quetschhahn beim Zusammendrücken der Knöpfe *D* u. *D'* die Federkraft ganz oder teilweise aufhebt, so daſs ein leichtes Verschieben ermöglicht wird. Durch seine Anordnung wird eine strenge Führung erzielt, durch welche beim Drücken eine Lageveränderung der beiden Kanten stets nur in derselben Ebene erfolgen kann. Die beiden Kanten erscheinen beim Ablesen stets als eine einzige Linie, welche den Meniskus im Punkte *m* zu tangieren scheint, wobei die Scharte *m'* noch deutlich sichtbar bleiben muſs. Beim Einstellen u. Ablesen ist hinter die Bürette, wie bekannt, ein weiſses Papier zu halten, dessen Fläche dem Beobachter durch auffallendes Licht genügend erhellt erscheinen muſs. Die erreichte Genauigkeit ist durch Aufkleben eines auf steifem Papier gezeichneten Nonius an der Innenfläche des vorderen Lineals so zu verschärfen, daſs bei genügend dünn ausgezogener Ausflussspitze das Ablesen von $^1/_{100}$ ccm möglich ist. (PP. **23**. 317—21.) HEFELM.

**Otto Schmidt**, *Zur chemischen Untersuchung der Industriegase.* Zur Probeentnahme von Feuerungsgasen bedient sich Vf. des folgenden Apparates, mit Hilfe dessen eine gröſsere ununterbrochene Reihe von Rauchgasanalysen ausgeführt werden können. *a* ist ein mit W. gefüllter Säureballon, der mittels doppelt durchbohrten Gummistopfens luftdicht verschlossen ist. *b'* ist ein Heber, der bei *b''* mittels Quetschhahns verschlossen werden kann; *c* ein auf beiden Seiten mit durchbohrten Gummistopfen geschlossener Glascylinder, der bei *l* mit der aus der Feuerung kommenden Leitung verbunden ist. Der eingeschaltete, mit Glaswolle gefüllte Cylinder *i* soll Staub und Ruſs zurückhalten. Mit *c* steht das T-Rohr *d* durch den Gummischlauch *m* in Verb. und ersteres durch das mit Hahn *g* versehene Rohr mit dem Ballon selbst. Zur Benutzung öffnet man *b''* u. *g*, schlieſst *e* u. setzt durch Ansaugen bei *n* den Heber *b'* in Thätigkeit. Das Gas tritt nun bei *h* ein, wird in *i* gereinigt u. geht durch *l* in *c*, in welchem am Thermometer *k* die Temperatur abgelesen wird. Hierauf strömen die Gase durch *m*, das T-Rohr *d* und gehen durch *g* in den Ballon *a*



LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Fig. 100.

Man hebert, bis alle Luft aus dem Apparat verdrängt ist, schliefst dann *b''* und *g* und öffnet *e*, um dort die Gase zur Analyse zu entnehmen. Man verbindet dann *d* mit einer am Ende rechtwinklig gebogenen Kapillare u. diese mit der bis zum Nullpunkt gefüllten HEMPEL'schen Bürette, läfst durch Heben des einen Schenkels derselben das W. bis zu *x* in das T-Rohr eintreten u. saugt durch Senken des anderen Teiles der Bürette das Gasvolum ein. Einstellung und Analyse des Gases auf bekannte Weise. Nachdem so die Probe gesogen ist, schliefst man sofort wieder *e*, öffnet *b''* u. *g* u. führt auf diese Weise einen ununterbrochenen Gasstrom durch *e*, dem man jederzeit Proben entnehmen kann. (ZA. **39**. 136—38.) HEFELMANN.

**W. Leybold**, *Beiträge zur technischen Gasanalyse mittels der Bunte'schen Gasbürette* (**90**. I. 1011). II. Vf. zählt die aufser der Bürette nötigen Apparate u. die Reagenzien zur Gasanalyse auf u. wendet sich dann zur Bestimmung der in der Gasindustrie, sowie an Heizapparaten vorkommenden Gase. Allen voran geht die Bestimmung von $CO_2$ durch Absorption mittels Natronlauge (D. 1,138) in der Bürette. Darauf folgt die Bestimmung von O, am einfachsten durch Pyrogallol in stark alk. Lsg. oder durch P-Stangen in der tubulierten HEMPEL'schen Gaspipette (bei Wassergas, Rauchgas u. Luft). Bei Leuchtgas, welches 3,5% schwere KW-stoffe enthält, geschieht die Bestimmung mittels Pyrogallol oder mittels P-Stangen nach Eliminierung der KW-stoffe durch Bromwasser. In Gasen, welche frei von $CO_2$ und KW-stoffen und verbrennlichen Stoffen überhaupt sind, kann die O-Bestimmung auch in der HEMPEL'schen Explosionspipette geschehen. Die Bestimmung der schweren KW-stoffe erfolgt nach Entfernung von $CO_2$ u. O mittels Bromwasser in der Bürette. CO wird in Rauch- und Heizgasen nach Entfernung von $CO_2$ u. O, im Leuchtgas nach Entfernung von $CO_2$, O u. der schweren KW-stoffe mittels salzsaurer $Cu_2Cl_2$-Lsg. bestimmt. ($Cu_2Cl_2$-Lsg. erhält man durch Schütteln von konz. HCl mit festem $Cu_2Cl_2$ im Überschufs oder durch Erhitzen von Cu-Spänen mit roher konz. HCl während einiger Tage, dann längeres Kochen u. Zusetzen von $^1/_4$ Vol. roher HCl nach dem Abkühlen.) Bei Leuchtgasanalysen ist stets neue $Cu_2Cl_2$-Lsg. zu nehmen; bei Rauchgasen von Dampfkesseln u. gewöhnlichen Ofenfeuerungen finden sich neben viel O nur geringe Mengen CO u. H, welche am besten durch Verbrennen über CuO bestimmt werden. — Die H-Bestimmung geschieht am einfachsten durch Überleiten des Gasgemisches mit Luft über Pd-Draht. Die auf H zu prüfenden Gase dürfen nur H, $CH_4$ u. N enthalten. Eine Verbrennung von $CH_4$ tritt bei vorsichtig geleiteter Operation nicht ein. Bei Generatorgas wird der gesamte Gasrest, bei Leuchtgas u. Wassergas nur 25 ccm davon zur H-Bestimmung verwendet. Vf. beschreibt zunächst die einfachere Ausführung der Verbrennung mit der HEMPEL'schen Pipette. (Gas. **38**. 257—61. Frankfurt a. M.) HEFELMANN.

**G. Loof**, *Über Arsenreaktionen*. Vf. hält die GUTZEIT'sche Prüfung auf As für zu empfindlich für viele Präparate u. auch für unsicher in ihrer Ausführung, da phosphorfreies Zn im Handel schwer zu haben ist, das ältere BETTENDORF'sche Reagens dagegen für unbequem, weil die stark rauchende Fl. auf Reisen Schaden anrichtet und, da sie selbst nicht ganz ungefärbt ist, die Beobachtung kleiner Mengen As erschwert. Vf. empfiehlt die unterphosphorige Säure in Form ihres Ca-Salzes oder bei Ggw. von $H_2SO_4$ in Form ihres Na-Salzes als geeignetstes Reagens, wie es bereits J. THIELE (**90**. I. 877) gethan hat. As wird nur aus stark salzsaurer Lsg. unter Erhitzen abgeschieden; bei geringen Mengen As ist das Reagensglas einige Stunden in sd. W. zu stellen. 10 ccm Acid. hydrochloric. pur., crud. oder dilut. mit 1—2 dcg Calcar. hypophosphorosa versetzt und das Glas in nahezu sd. W. gesetzt, lassen nach 1—2 Stunden $^1/_{100}$ mg $As_2O_3$ erkennen, während die BETTENDORF'sche Empfindlichkeitsgrenze bei $^1/_{50}$ mg liegt. Bei Glycerin, $H_2SO_4$, $H_3PO_4$ mischt man je 5 ccm mit 10 ccm konz. HCl u. 0,2 g Hypophosphit, bei Calc. phosphorica, Natr.

phosphor., tartar. stibiatus löst man 0,5 g in 10 ccm konz. HCl und behandelt wie oben. Bismuth. subnitric. befreit man vorher durch schwaches Glühen von $HNO_3$ oder löst gleiche Tle. Bism. subnitr. u. Hypophosphit in HCl. Bei Liq. Ferri sesq. wendet man beide Reagenzien im Verein an: 5 ccm mit 10 ccm HCl gemischt, entfärbt man mit BETTENDORF's Reagens u. versetzt dann mit 0,2 g Hypophosphit. Stib. sulfur. aurant. wird mit $KClO_3$ u. HCl gel., durch Glaswolle filtriert und mit Hypophosphit 1—2 Stunden im Wasserbade erhitzt. (ApZ. **5**. 263.) HEFELMANN.

**Alexander Buchan**, *Bestimmung von Ammoniak nach Ruffles Methode.* Ein Übelstand bei dieser Methode besteht in der Schwierigkeit, die eisernen Röhren, in denen der angewandte Natronkalk bei der Operation schmilzt, zu reinigen. Unter Anwendung eines anderen Natronkalkes wird das Schmelzen vermieden und demgemäfs die Reinigung der Röhren erleichtert. Zur Darstellung des Natronkalkes, siebt man gebrannten Kalk u. Ätznatron durch ein Sieb von 18 Öffnungen auf den Zoll (engl.) mischt zu gleichen Teilen u. erhitzt in einem eisernen Topf, bis kein W. mehr abgegeben wird. Da die M. stark beim Erwärmen schäumt, darf der Topf nur zu $^1/_3$ gefüllt sein. Die Methode ist genau, wenn nur Ammoniakstickstoff zugegen ist auch in Ggw. von viel Chloriden; ist Salpeterstickstoff vorhanden, so weichen die gefundenen Resultate ein wenig von den berechneten ab. (ChN. **61**. 231. Glasgow.) BODLÄNDER.

**A. J. Wynne**, *Über die volumetrische Bestimmung von Ferrum reductum.* Vf. hat nachgewiesen, dafs die von der holländischen Pharmakopöe vorgeschriebenen 50 mg $KClO_3$ zur Oxydation von 100 mg Ferrum reductum nicht ausreichen, da nicht alles Cl im Elementarzustande frei wird, sondern zum Teil gebunden wird zu $Cl_2O_4$, das erst später angegriffen wird. Bei Benutzung von 110 mg $KClO_3$ wird alles Fe oxydiert. Vf. erhielt ferner bei wiederholten Verss. keine übereinstimmenden Zahlen, u. es schien, als ob die Zers. von KJ nur unvollständig vor sich ging; denn nach dem Titrieren mit Thiosulfat erschien bald auf's neue freies J. Vf. kommt zu dem Schlufs, dafs das Mafs der Verdünnung grofsen Einfluſs auf den Verlauf der Zers. ausübt, und dafs durch Verringerung des vorgeschriebenen Quantums W. richtige Zahlen erhalten werden. (PNed. Middelburg; ApZ. **5**. 259.) HEFELMANN.

**Guillot**, *Nachweis und Bestimmung des Quecksilbers in Form des Sublimates in den Quecksilberchloridverbandstoffen 1 : 1000.* Aus 50 g der fein zerkleinerten Verbandstoffe wird mit Alkohol von 80° der Sublimat vollkommen ausgezogen, die Flüssigkeit bei 80° eingeengt, indem dabei wenig Wasser, welches etwas Salpetersalzsäure enthält, zugesetzt wird. Sobald das Vol. 30—50 ccm beträgt, wird filtriert, mit W. und etwas Königswasser das Unlösliche gewaschen, die Fl. in ein konisch zugespitztes Glas übertragen, mit $NH_3$ gesättigt und mit Ammoniumsulfid versetzt. Man läfst bei 60° den Nd. sich absetzen, filtriert ihn durch ein gewogenes Filter, wäscht letzteres mit W. gut aus und behandelt den Nd. dann mit sehr verd. HCl, wodurch Verunreinigungen des gefällten Quecksilbersulfids, besonders Schwefeleisen, entfernt werden. Dann wird der Nd. gut ausgewaschen, bei 100° getrocknet, nochmals mit $CS_2$ ausgewaschen, wieder getrocknet u. gewogen. (JPCh. [5.] **21**. 542 bis 544. 15/5.) PROSKAUER.

**Alphonse Brociner**, *Das Sulfotellurat des Ammoniums als Reagens auf Alkaloide.* Den Reagenzien auf Alkaloide, welche Vf. früher (**90**. I. 299) aufgeführt hat, fügt derselbe noch das Ammoniumsulfotellurat hinzu. Man bereitet das Reagens, indem man 1 g Ammoniumtellurat in 20 ccm konz. Schwefelsäure l. u. vom ungel. Gebliebenen die Lsg. dekantiert. Ein Teil des Ammoniumtellurats zers. sich unter dem Einflusse der $H_2SO_4$ unter Entwickelung von Tellurwasserstoff. — Digitalin färbt sich mit dem Reagens rotviolett, Chelidonin giebt anfangs keine Rk., nach einiger Zeit (3—4 Min.) ist die Lsg. grün. Diese Rk. ist sehr empfindlich. Narceïn wird gelb, dann schnell schmutzig grün und endlich nach $^1/_2$ Stunde violett mit rosa

Rändern. Narkotin liefert eine schnell vorübergehende Rosafärbung, Apomorphin eine Violettfärbung, welche nur einige Augenblicke anhält. (JPCh. [5.] **21**. 468—69. 1/5. Bukarest.) PROSKAUER.

**Ed. Ritsert**, *Prüfung des Acetanilids.* Das Antifebrin des Handels ist selten ganz rein, u. wahrscheinlich aus diesem Grunde schwanken die Angaben über dessen F. beträchtlich. Man kann zur Reinigung des Antifebrins das Verhalten gegen Permanganat benutzen, durch welches nur die Seitenketten in den Homologen des Acetanilids oxydiert werden, während dieses selbst nicht angegriffen wird. Man fügt zur gesättigten h. Lsg. Permanganat, bis keine Entfärbung mehr eintritt, filtriert h. ab und sammelt die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle des reinen Acetanilids auf einem Filter. Das aus Ä. umkrystallisierte Präparat zeigte nach 2stündigem Trocknen bei 105° konstant F. 114°. Waren dem Acetanilid Acettoluide beigemengt, so erhält man, wenn man die Mutterlaugen von der Reinigung des Acetanilids eindampft, auskrystallisieren läfst, filtriert und mit einer Mineralsäure versetzt, Krystalle von Acetamidobenzoësäure. Es empfiehlt sich, für die medizinische Verwendung nur reines Acetanilid zu verwenden, welches unschwer darzustellen ist, da manche bei Verwendung von Antifebrin vorgekommene Unglücksfälle vielleicht auf die verunreinigenden reduzierend wirkenden Bestandteile zurückzuführen sind. Reines Acetanilid mufs folgende Bedingungen erfüllen: F. des bei 105° getrockneten Präparates 114°. 0,1 g des fein zerriebenen Antifebrins mufs sich in 1 ccm konz. HCl klar lösen, aber nach einigen Augenblicken als Hydrochlorat fast vollständig ausscheiden. (Methylacetanilid scheidet sich nicht wieder aus); das Gemisch mufs auf Zusatz eines Tropfens $HNO_2$ farblos bleiben (Oxyäthyl- und Oxymethylacetanilid verursachen gelbe, bezw. braune Färbung). 0,1 g Acetanilid mit 2 ccm konz. $H_2SO_4$ mehrmals aufgekocht nehme, nach dem Erkalten mit 1—2 Tropfen Chlorwasser versetzt, kornblumenblaue, wieder verschwindende Färbung an (Identitätsreaktion). Die wss. Lsg. darf nicht sauer reagieren (Essigsäure), gebe aber mit Eisenchlorid die Essigsäurereaktion. 1 g Acetanilid zu 30 ccm h. W. gelöst, mufs auf Zusatz eines Tropfens 0,1%iger Permanganatlsg. die rosa Färbung 5 Min. behalten. (Aufser Acettoluiden reduzieren auch Anilin und harzige Prodd. das Permanganat u. verursachen Ausscheidungen in der Lsg.). Auf Platinblech verbrenne Acetanilid ohne Rückstand. (PZtg. **35**. 306—7. 17/5.) BODL.

**G. Loof**, *Prüfung von Acid. carbol. liquef.* 100 Tle. Acid. carbol. crystall. mit 10 Tln. W. verflüssigt, entsprechend dem offic. Präparat, bleiben, mit dem gleichen Vol. Chlf. gemischt, klar, 100 Tle. kryst. Säure mit 11 Tln. W. verhalten sich ebenso; aber 100 Tle. mit 12 Tln. W. geben mit dem gleichen Volum Chlf. geschüttelt eine trübe Mischung, die nach einiger Zeit W. an der Oberfläche abscheidet. Acid. carbol. arteficiale verhält sich ebenso. (ApZ. **5**. 263.) HEFELMANN.

**Leo Liebermann**, *Untersuchung von Gummi arabicum und Gummi Senegal.* Seitdem die Exportverhältnisse aus dem Sudan sich so ungünstig gestaltet haben, wird arabisches Gummi häufig mit Senegalgummi verfälscht. Das Gummi arab. bildet rundliche oder eckige, bei Haselnufsgröfse farblose, gelbliche oder bräunliche Stücke, welche fast so aussehen, als ob sie krystallinisches Gefüge hätten. Das Senegalgummi bildet entweder farblose, schwach gelbliche oder an der Oberfläche auch weifsliche Stücke, vom Aussehen geätzten Glases, die jedoch in ihrem Inneren glänzend und durchsichtig sind. Die Stücke sind gewöhnlich länglich, gerade oder gewunden, cylindrisch, wurmförmig geringelt. Man findet auch gewissermafsen maulbeerförmig aussehende Stücke, welche aussehen, als wenn sich auf einem gröfseren Tropfen nach dessen Erstarren ringsherum kleinere gelagert hätten. Ist das zu untersuchende Gummi nicht zerstofsen, so kann schon das Aussehen genügen, um festzustellen, welches Gummi vorliegt. In W. sind beide Gummiarten vollkommen l., es bleiben nur kleine Holzpartikelchen zurück, welche bei arabischem Gummi gewöhn-

lich rötlich, bei Senegalgummi schwärzlich gefärbt sind. Andere Gummiarten, z. B. Kirschgummi, l. sich nur teilweise mit Hinterlassung einer gequollenen M. auf. Die wss. Lsg. beider Gummiarten giebt mit Kalilauge und einigen Tropfen einer Kupfervitriollsg. bläulichen Nd., doch ist dieser beim Gummi arab. viel beträchtlicher, ballt sich zusammen und steigt an die Oberfläche der in dem Probierglase befindlichen Fl., während der Nd. mit dem Senegalgummi schwächer und feinflockiger ist und in der Fl. mehr gleichmäfsig verteilt bleibt. Beim Erwärmen l. sich diese Niederschläge nur ganz wenig. Reduktion findet auch beim Kochen nicht statt. Dextrinlsgg. geben mit Kali und Kupferoxyd auch bläuliche Niederschläge, welche sich beim Schütteln und in der Kälte nicht, beim Erwärmen aber vollkommen l., so dafs dunkelblaue, klare Fll. entstehen. Beim Kochen tritt nach einiger Zeit vollständige Reduktion ein. Mit verd. Kalilauge in einem Probierglase längere Zeit erhitzt, werden Lsgg. von Gummi arab. und Dextrin bernsteingelb, diejenigen von Senegalgummi färben sich kaum oder nur schwach gelblich. Gemenge von Gummi arab. und Senegalgummi verhalten sich gegen Kali und Kupfervitriollsg. wie Senegalgummi allein, beim Kochen mit Kali (ohne Kupfervitriol) jedoch wie Gummi arab.-Lsg., d. h. die Fl. wird bernsteingelb. Lsgg. von Gemengen, bestehend aus Gummi arab. u. Dextrin verhalten sich gegen Kali und Kupfervitriol, das Aussehen des bläulichen Nd. betreffend, wie Gummi arab.-Lsgg. Bei längerem Kochen findet jedoch, wenn die Dextrinlsg. nicht zu gering war, Reduktion statt, wie auch in Gemengen von Senegalgummi und Dextrin. Bei zu geringen Mengen von Dextrin kann die Reduktion ausbleiben. In solchen Fällen mufs der durch Kali und Kupfervitriol entstandene Nd. nach vorausgegangenem mäfsigen Erwärmen der Fl. abfiltriert werden. Das nun von Gummi befreite, aber immer etwas milchig getrübte Filtrat wird gekocht. Deutliche Ausscheidung von Cu-Oxydul zeigt Dextrin an. In gleicher Weise mufs die Trennung vorgenommen werden, wenn es sich um Gemenge beider Gummiarten mit Dextrin handelt. Der Cu-Nd., welcher die Gummisäuren enthält, wird mit destilliertem W. ausgewaschen, in verd. HCl gel. und diese Lsg. mit einem grofsen Überschusse von A. gefällt. Man läfst $^1/_2$—1 Tag absitzen, gieſst die Fl. ab, wäscht die am Boden des Gefäfses befindliche Gummischeibe mit A., läfst den A. verdunsten oder l. gleich in h. W. und prüft nun diese wss. Lsg. auf arabisches, resp. Senegalgummi. Das arabische Gummi ist um ein geringes noch hygroskopischer, als das Senegalgummi, nicht umgekehrt, wie behauptet wird. (ChZ. **14**. 665—66. 21/5.) SACHSSE.

**H. Pellet**, *Rübenuntersuchung*. Vf. setzt seine Polemik gegen CLAASSEN (vgl. **90**. I. 880) über die Alkohol- und Wasserdigestion fort. (DZI. **15**. 618—19. 16/5.) SA.

**H. Claassen**, *Rübenuntersuchung*. Vf. verweist zu seiner Verteidigung gegen das Thatsächliche in den Angriffen PELLET's (s. o.) auf eine demnächst erscheinende Arbeit, in welcher er seine Unterss. über die Einw. des Bleiessigs auf alkoholische Zuckerlsgg. niedergelegt hat. Im übrigen rügt Vf. die eigentümliche Weise, in welcher PELLET Durchschnittszahlen zu verwerten beliebt. (DZI. **15**. 620—21. 16/5.) SACHSSE.

**J. A. Wilson**, *Über die Bestimmung von Wasser im Phenol*. Bei Unters. von roher Carbolsäure wurde die Bestimmung des Wassers ausgeführt in einem Teile durch Destillation, in einem anderen Teile durch Schütteln von 1 Vol. Carbolsäure mit 3 Vol. gesättigter Kochsalzlsg., und in einem dritten Teile durch Schütteln mit gleichen Volumen 48—50%ig. $H_2SO_4$. Es wurden bei der ersten Methode 8,6%, bei der zweiten 8,8% und bei der dritten 8,25% W. gefunden. Nur die Destillationsmethode giebt zuverlässige Resultate. (ChN. **61**. 236.) BODLÄNDER.

**J. Lewkowitsch**, *Über Benedikt's Acetylzahl*. BENEDIKT u. ULZER haben (**87**. 468.) zur Erkennung von Oxysäuren in Fetten vorgeschlagen, das Gemenge der Fettsäuren mit Essigsäureanhydrid zu behandeln, wobei nur die Oxysäuren acetyliert

werden, während alle anderen Fettsäuren unverändert bleiben, so daſs beim Neutralisieren der Fettsäuren mit Kalilauge vor und nach der Acetylierung nur die Oxysäuren Unterschiede zwischen den beiden Werten — der Säurezahl und der Verseifungszahl — zeigen, während bei den Säuren ohne Hydroxylgruppen diese Werte wenig verschieden sind. Vf. fand aber bei Untersuchung der Fettsäuren aus verschiedenen Talgsorten, daſs bei ihnen nach der Behandlung mit Essigsäureanhydrid die Säurezahl erheblich geringer war, als die Verseifungszahl. Da Talg aus den Glyceriden der Stearin-, Palmitin- und Ölsäure besteht, also keine Oxysäuren enthält, war dies Ergebnis befremdend. Die nächstliegende Annahme, daſs die Acetylgruppe in die Ölsäure an deren Doppelbindungsstelle eintritt, bestätigte sich nicht, da die Jodzahl acetylierter, reiner Ölsäure von der der unveränderten Ölsäure nicht abweicht. Daſs aber die Acetylierung der Ölsäure bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid stattgefunden hatte, bewies der bedeutende Unterschied ihrer Säure- und Verseifungszahl (116,50 und 242,05). Palmitin- und Stearinsäure gaben Acetylzahlen von bezw. 82,6 und 82,29. — Vf. findet für diese Abweichungen von BENEDIKT's Angaben keine Erklärung. (LChS. [1/5.*] ChN. **61**. 238. 16/5.) BODLÄNDER.

**G. Loof**, *Die Bestimmung des Morphins im Opium*. 5,0 g fein gepulvertes Opium werden mit W. gut verrieben u. zu 78,0 aufgefüllt; nach 1—2 Stunden, während dem häufig umgeschüttelt wird, werden 60,8 ccm abfiltriert, welche 4 g Opium entsprechen. Hierzu fügt man 0,2 Oxalsäure und nach ½ Stunde 5,2 ccm Kalilauge (1:2), schwenkt gut um, filtriert durch ein trockenes Faltenfilter in ein vorher tariertes ERLENMEIER'sches Kölbchen von 30 ccm Inhalt 16,5 ccm ab, welche 1 g Opium entsprechen. Nun setzt man 5 g alkoholfreien Ä. hinzu, schlieſst den Kolben u. schüttelt 10 Minuten kräftig. Den Ä. verdunstet man mittels eines kleinen Handgummigebläses, filtriert das Morphin durch ein glattes Filter ab, wäscht es mit äthergesättigtem W. aus u. trocknet bei 40—50°. Mittels eines Pinsels trägt man das Morphin in das ebenfalls getrocknete Kölbchen zurück u. wägt bis zum konstanten Gewicht. In den SALONICHI-Opiumsorten entstand durch Oxalsäure keine wahrnehmbare Trübung, während alle anderen unters. Sorten starke Ndd. von Ca-Oxalat gaben. Das Morphin wird bei dem Verfahren in groſser Reinheit abgeschieden, u. liefert letzteres im Vergleich mit der DIETERICH'schen Probe um 1% niedrigere Zahlen. Zur Analyse von Opiumtinktur werden 50 g davon unter Zusatz von 0,2 % Oxalsäure zu einem dünnen Mellago abgedampft, hierauf unter allmählichem Zusatz von W. zu 70,0 aufgefüllt, mit 5 Liq. Kali carbon. versetzt, 15 abfiltriert (= 10 Tinkt. opii) u. wie oben angegeben weiter verfahren. Vom Opiumextrakt l. man 2,5 g unter Zusatz von 0,2 Oxalsäure, füllt zu 70 auf, setzt 5 ccm Liq. Kali carb. zu, filtriert 15 g (entsprechend 0,5 g Extrakt) ab u. verfährt weiter wie oben. (ApZ. **5**. 271. 24/5.) PROSKAUER.

**Beschlüsse** *des Vereines schweizerischer analytischer Chemiker, betreffend die Untersuchung und Beurteilung von Kakao und Schokolade*. Zuerst werden die Begriffe: Kakaomasse, entölter Kakao, l. Kakaopulver, Schokolade, Couverture etc. festgestellt. Unbedingt auszuführen sind die mikr. Prüfung auf fremde Stärke (Mehl), Kakaoschalen, Cichorien etc., die quant. Bestimmung des Wassergehaltes (bei Kakaopulver), von Asche, Fett und Zucker (Schokolade), Rohfaser, die Prüfung auf Geschmack, Geruch u. Farbe der mit W. aufgekochten Probe u. des Bruches bei geformter Schokolade u. Kakaomasse. Bedingt festzustellen sind: quant. Theobromin, Gerbsäure (spez. bei Eichelkakao), Stärke; qualitativ auszuführen sind: Fett- u. Aschenanalysen (auf Gegw. von Alkalicarbonate, Erdfarben wie Bolus u. Ocker).

Für die *mikr. Prüfung* soll die entfettete Probe mit Jod untersucht werden. — *Feuchtigkeit*: 2 g werden bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. *Asche*: Verbrennen bei kleiner Flamme in offener Platinschale, Befeuchten der Asche mit kohlensaurem Ammon u. nochmaliges Glühen. — *Fett*: 6—8 stündiger Extraktion der mög-

lichst kalt mit Sand gemischten Probe im SOXHLET'schen Apparat. — *Zucker*: nach KOENIG II. 631. — *Stärke*: nach JAMES BELL S. 89 oder KOENIG II. 631. — *Rohfaser*: nach HENNEBERG u. STOHMANN. — *Fett qual.*: nach FILSINGER (**90.** I. 130), durch Bestimmung von F (RÜDORFF **72.** 220), der HÜBL'schen Jodzahl, der KÖTTSDORFER'schen Verseifungszahl u. die BJÖRKLUND'sche oder FILSINGER'sche Ä.-, bezw. Ä.-A.-Probe. — *Asche*: Prüfung auf mineralische Zusätze, wie Bolus, Ocker, u. auf übermäfsige Anwendung von Alkalicarbonaten zum Aufschliefsen des Kakaos etc.

Unter „Beurteilung" werden die Merkmale eines guten Kakaos und einer guten Schokolade beschrieben. Als *Grenzzahlen für Kakaomassen* können gelten: *Asche* Max. 5% (Porto Cabello 4,65%) u. Min. 2% (Surinam 2,25%), *Fett*: Max. 54,5% (Machala 54,06%), Min. 48% (Porto Cabello 45,87%). — Für entölte Kakaopulver Grenzzahlen aufzustellen, ist nicht möglich, dagegen soll stets das Verhältnis zwischen Asche und Fett berücksichtigt und erstere auf nicht entfetteten Kakao umgerechnet werden. Für lösliche Kakaomasse ist ein Zusatz von Alkalicarbonaten bis zu 2% im Max. (auf das entölte Pulver berechnet) gestattet, ein Mehr davon aber entschieden zu beanstanden. (Hinterläfst z. B. ein ll., im übrigen reines Kakaopulver bei einem Fettgehalte von 36,8% noch 7,9% Asche, so sind zu seiner Aufschliefsung auch sicher mehr als 2% kohlensaure Alkalien verwendet worden.) Kakaopulver ohne weitere Bezeichnung sind sehr häufig mit Mehl, Zucker, Kakaoschalen etc. versetzt u. daher zu beanstanden, wenn sie nicht eine ihrer Zus. entsprechende Deklaration auf der Packung tragen. Für gute Schokolade nimmt man durchschnittlich 50—60% Zucker an; eine Schokolade aus 60 Tln. Zucker u. 40 Tln. Kakao mufs ca. 20% Fett enthalten. Zucker u. Fett dürfen nicht über 80—85% ausmachen, die übrigen 20—15% sollen fettfreie Kakaomasse sein. Ihr Aschengehalt soll 2% nicht übersteigen u. nicht unter 1% bleiben. Höherer Aschengehalt deutet auf mineralische Zusätze, in Verb. mit erhöhtem Rohfasergehalt auf Schalen, weniger Asche auf Mehl, Fette oder übergrofsen Zuckerzusatz hin. Eine nach beiden Richtungen verfälschte Schokolade aber kann wieder normalen Aschengehalt aufweisen. Bei Couverture u. Chocolat à la noisette, welche beide unter Zusatz von Mandeln, Haselnüssen, Kakaobutter etc. hergestellt werden, hat sich die Unters. lediglich auf den Nachweis schädlicher, unerlaubter Beimengungen zu beschränken. (ZNH. **4.** 102—4. Mai [12/4.*] Zürich. Vers. des Ver.) PROSKAUER.

**Leo Liebermann**, *Nachweis gesundheitsschädlicher, mineralischer Verunreinigungen im Weine.* Vf. giebt eine zuverlässige und expeditive Methode zum Nachweis von Cu, Pb, As und Zn im Weine an. 100 ccm Wein werden zur Hälfte eingedampft, mit 10—15 ccm HCl versetzt und dann mit starkem $H_2S$-Wasser auf das ursprüngliche Vol. gebracht. Wein, welcher von Metallen der Cu-, Pb- und As-Gruppe frei ist, bleibt völlig rein und behält seine ursprüngliche Farbe, im anderen Falle wird der Wein mifsfarbig. Man filtriert den etwa gebildeten Nd. ab, übergiefst das Filter in einer Porzellanschale mit verd. $HNO_3$, kocht und filtriert. Das Filtrat wird zum Nachweise von Pb mit $^1/_4$ Vol. verd. $H_2SO_4$ versetzt. Entsteht nach längerem Stehen kein Nd., so verjagt man alle $HNO_3$ durch Kochen und prüft auf Cu mit $NH_3$. Auf As prüft man die auf obige Weise gewonnene schwefelsaure Lsg nach GUTZEIT, indem man 1 Körnchen Zn in das Probierrohr bringt, letzteres mit einem Baumwollpfropfe versieht und über die Öffnung Filtrierpapier stülpt, auf dessen Mitte ein kleiner Tropfen einer 50%igen $AgNO_3$-Lsg. getupft ist. Es entsteht bei Ggw. von As alsbald ein citronengelber, scharf schwarz umsäumter Fleck, der auf Zusatz eines Tropfens W. schwarz wird. — Nachweis von Zn. Der Wein wird zur Hälfte verdampft, bis zur alk. Rk. mit $NH_3$, dann mit überschüssiger Essigsäure und hierauf bis zum ursprünglichen Vol. mit starkem $H_2S$-Wasser versetzt. Bei Ggw. von Zn entsteht ein grauer, bei Rotweinen ein violettgrauer Nd., der abfiltriert und mit W. ausgewaschen wird. Man löst den Nd. in verd. HCl und achtet darauf, ob

sich $H_2S$ entwickelt. Man kocht $H_2S$ weg, filtriert abermals und versetzt das Filtrat mit KOH; es entsteht ein in überschüssigem KOH l. Nd. Die Lsg. wird durch Glaswolle oder sehr dichte Leinwand filtriert, und in dem Filtrate Zn mit $NH_4Cl$ gefällt. Der Nd. muſs sich in überschüssigem $NH_4Cl$ wieder lösen. (ChZ. **14**. 635. Budapest. Kgl. Staats-Vers.-Stat.) HEFELMANN.

**G. Bruylants**, *Analyse der Peptone.* (Schluſs von **90**. I. 949.) *Unl. N-haltige Stoffe.* 6 g Substanz löst man in W., verd. auf 500 ccm, läſst 2 Tage absitzen, dekantiert die klare Fl. ab, wäscht den Nd. durch Dekantieren aus und wägt ihn nach dem Trocknen bei 105° auf tariertem Filter. *Koagulierbares Eiweiſs.* Man löst 10 g Substanz in 300 ccm W. und filtriert nach erfolgter Klärung 150 ccm ab und erhitzt zum Sieden. Der erhaltene Nd. wird durch Dekantieren ausgewaschen, bei 105° getrocknet und auf tariertem Filter gewogen. *Zwischenprodd. (Albuminose.)* Man löst 5 g Substanz in 200 ccm W., erhitzt zum Sieden und filtriert nach dem Abkühlen 100 ccm ab, verdampft letztere bis auf 10 ccm und mischt diese mit 100 ccm gesättigter $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. Nach dem Absitzen des Nd. wäscht man durch Dekantieren mit kalt gesättigter $(NH_4)_2SO_4$-Lsg., bringt den Nd. auf ein tariertes Filter, trocknet bei 105° und wägt Albuminose und anhängendes $(NH_4)_2SO_4$. Darauf behandelt man das Filter mit 500 ccm W., bestimmt in einem aliquoten Teile $SO_3$, berechnet dieses auf $(NH_4)_2SO_4$ in 500 ccm. Albuminose berechnet sich aus der Differenz von Filterrückstand und $(NH_4)_2SO_4$. — Vf. wandte zur N-Bestimmung KJELDAHL's Verfahren an: auf 0,5 g Trockensubstanz 7—8 ccm Schwefelsäuregemisch und 0,5 g Cu-Lamellen. Die Zers. der organischen Substanzen dauert noch nicht eine Stunde. (RFa. **3**. 167. Loewen. Univ.) HEFELMANN.

**A. Denayer**, *Zur Analyse der Peptone.* Vf. wendet sich gegen die von BRUYLANTS (vgl. vorstehendes Referat) vorgeschlagene Ausfällung des Albuminose-Peptons mittels $(NH_4)_2SO_4$, da gleichzeitig Chondrinleim mit in den Nd. gehe, welcher sich von der Albuminose nur dadurch unterscheide, daſs sich derselbe bei Abkühlung seiner Lsgg. als Gallerte wieder abscheide. Erhitzt man dagegen Chondrinlsgg. im Autoklaven mit gespannten Dämpfen, so geht das Chondrin in eine andere Modifikation über und bleibt flüssig. (Vf. hält dies Verfahren für ein ausgezeichnetes Mittel, flüssigen Leim ohne Zuhülfenahme von Säuren oder Metallsalzen herzustellen.) Zur quantitativen Scheidung von Albuminose und Chondrinleim empfiehlt Vf. Kaliumquecksilberjodidlsg., durch welche Albuminose-Pepton vollständig ausgefällt wird, während normaler oder allotropischer Leim nicht ausgefällt werden. In amerikanischen Peptonen konnte Vf. mittels dieser Rk. Peptone überhaupt nicht nachweisen. Albumine werden durch Einw. von überhitztem Wasserdampf nicht einmal in Spuren gel. Zur quantitativen Bestimmung der einzelnen Stoffe verfährt Vf. wie folgt. Wasser, Asche, Unlösliches wie BRUYLANTS. *Leim.* 1—2 g Pepton löst man in W., fällt mit überschüssiger MAYER'scher Kaliumquecksilberjodidlsg. (49,801 KJ.; 13,546 $HgCl_2$ in 1 Liter W.), filtriert vom Nd. ab, wäscht aus, verdampft das Filtrat bis auf wenige Zentimeter fügt überschüssige, gesättigte $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. hinzu u. erhitzt zum Kochen, wodurch aller Leim ausgeschieden wird. Man wäscht den Nd. durch Dekantieren, darauf mit $(NH_4)_2SO_4$ und zuletzt schnell mit kaltem W. aus, entfernt das Doppeljodid durch sd. A. und wägt den $(NH_4)_2SO_4$-haltigen Leim nach dem Trocknen. Zur Bestimmung des $(NH_4)_2SO_4$ löst man den Rückstand in h. W., gibt überschüssige HCl hinzu und titriert $SO_3$ mit n-$BaCl_2$-Lsg. *Albumose.* 1—2 g Substanz löst man in 5 ccm Wasser, fällt Albumose und Leim mittels $(NH_4)_2SO_4$, bestimmt im getrockneten Nd. $(NH_4)_2SO_4$ und berechnet Albumose aus der Differenz von Nd. minus Leim und $(NH_4)_2SO_4$. *Pepton.* 1—2 g Substanz trocknet man im vacuo bei 60°, wobei sich die M. stark aufbläht, wäscht den porösen Rückstand zur Entfernung von Kreatin, Kreatinin, Harnstoff, Fleischmilchsäure, Ameisensäure, Essig-

säure u. Buttersäure (welche in den direkt aus Fleisch dargest. Peptonen vorkommen) mit 95%igem A. aus, nimmt den Rückstand mit einigen ccm W. auf und versetzt mit überschüssiger Lsg. von phosphorwolframsaurem Na (50 g wolframsaures Na; 1 l sd. W.; 100 g offiz. $H_3PO_4$; 150 g HCl; HCl soll erst nach völligem Erkalten der Lsg. zugesetzt, und die Fl. erst nach 24-stündigem Stehen filtriert werden). Leim, Albumose und Pepton sind ausgefällt; man wägt dieselben auf tariertem Filter. Nd. und Filter verascht man in der Muffel und wägt wieder. Zieht man vom Glühverlust Leim und Albumose ab, so erhält man das Gewicht des Peptons. *Unveränderte Prodd.* (Amidobasen, Fettsäuren und Amidosäuren aus dem Muskelfleisch.) Kreatin, Kreatinin, Harnstoff, Fleischmilchsäure, Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure sind in A. l. und werden durch Verdampfen des alkoh. Extrakt bestimmt. Taurin, Dextrin und Glykogen sind unl. in A. und werden aus der Differenz der analytisch bestimmten Bestandteile von 100 berechnet. — Schliefslich giebt Vf. die Zus. der drei typischen Handelspeptone an:

| | Pepton aus Eiweifs von gereinigtem Fleische | Pepton aus Eialbumin | Pepton direkt aus Fleisch darst. |
|---|---|---|---|
| Pepton | 37,675 | 34,700 | 25,857 |
| Albumose | 31,300 | 53,350 | 15,964 |
| Leim | — | — | 9,826 |
| Unveränd. Prodd. | 5,525 | 5,930 | 29,972 |
| Asche | 8,285 | 1,025 | 19,386 |
| Wasser | 10,250 | 4,625 | — |
| Unlösliches | 9,965 | 3,980 | — |

(Assoc. d. Chim. Belg. [8/1.* 26/2*.] Brüssel; RFa. **3**. 168—71.) HEFELMANN.

## Technische Chemie.

**W. Diehl,** *Aufbereitung geringhaltiger Manganerze.* Bisher bediente sich die chemische Industrie hauptsächlich hochhaltiger Manganerze, wie sie namentlich im Auslande gefördert werden. Es ist daher als ein Fortschritt anzuerkennen, wenn HEINZERLING u. STAADEN ganz neuerdings durch eine chemische Aufbereitung die Darst. reinen Manganoxydoxyduls aus geringhaltigen Manganerzen erfolgreich anstreben. Das betreffende Verfahren ist hauptsächlich für die in den Kulmschichten des hessischen Hinterlandes flötzartig auftretenden Manganerz-Vorkommen ausgearbeitet und erstrebt zunächst die Chlorierung der Erze durch Erhitzen mit wasserhaltigem Chlormagnesium oder Magnesiumoxychlorid u. Wasserdampf, oder auch durch Einw. gasförmiger oder wasserhaltiger HCl auf dieselben. Das gebildete Manganchlorür soll entweder durch Magnesia in Manganoxydul und Chlormagnesium gespalten werden, oder nach dem Eindampfen und Schmelzen durch Einw. von Luft und Wasserdampf in HCl und Manganoxydul zerlegt werden. Bei der Ausführung des ersterwähnten Verfahrens würde man immer einen Teil der HCl durch Zerlegung des Chlormagnesiums wieder erhalten können nebst Magnesia zur Zers. des Manganchlorürs, wenn es gelänge, das gebildete Manganchlorür von der gebildeten Magnesia zu trennen, was Vf. indes bezweifelt. Dagegen läfst sich der zweite Weg, Aufschliefsung der Erze mit wasserhaltiger HCl, leicht ausführen u. gewinnt auch eine technische Bedeutung, seitdem in Stafsfurt grofse Mengen von HCl aus Chlormagnesium mit Vorteil dargestellt werden. Nach den vom Vf. in gröfserem Mafsstabe angestellten Verss. eignen sich die schon erwähnten Erze gut für das Verfahren und schliefst schon ganz geringhaltige HCl die Erze leicht u. vollkommen auf. Hierbei entweicht ein Teil der HCl als Chlor, welches verwertbar ist, ein anderer Teil geht durch Bindung an Kalk und Eisenoxyd etc. verloren, 66% können aber nach dem

oben beschriebenen Verfahren aus dem gebildeten Manganchlorür wiedergewonnen werden. Es müssen demnach 34% HCl zur Aufschließung eines gleichen Erzquantums nach dem gleichfalls oben beschriebenen Verfahren aus Chlormagnesium frisch dargestellt werden. Die Zerlegung des im Schmelzfluß befindlichen Manganchlorürs durch Luft u. Wasserdampf geht nach des Vf's., in kleinerem Maßstabe angestellten Verss. leicht u. vollkommen von statten. (ChZ. **14**. 668. 21/5.) SACHSSE.

**Georg Buchner**, *Über eine neue Anwendung des elektrischen Stromes zur Konservierung antiker Bronzen.* Antike Bronzen, besonders solche, welche lange Jahre in der Erde vergraben waren, fallen der Zerstörung, wenn auch langsam, anheim, indem infolge des Salzgehaltes des Bodens sich hellgrüne basische Kupferchloride bilden, welche das ganze Metall durchsetzen und zerstören. Etwas anderes ist es ja mit der echten antiken Patina, welche aus basischen Kupfercarbonaten besteht und die Bronzen nur oberflächlich überzieht. Um nun solche Bronzen, welche durchsetzt mit basischen Kupferchloriden sind, zu reinigen u. zu konservieren, behandelte man dieselben bisher mit verd. Salzsäure.

Das Übel wurde aber nur temporär gehoben, denn bald begannen wieder neue Ausblühungen, so daß die Konturen der Bronze ganz in dem sie umgebenden Mantel der Kupferchloride verschwanden. Seit ungefähr zwei Jahren wird nun ein Weg beschritten, der wenigstens bei der größten Anzahl eine Rettung der Gegenstände verspricht. Nach Verss. von Prof. FINKENER werden diese Verbb. jetzt mittels des elektrischen Stromes reduziert. Nachdem die Bronzen einige Tage in 2% Salzsäure gelegen haben, u. die Ausblühungen, insbesondere auch die festgehaltenen erdigen Teile, abgel. sind, wird die Salzsäure mit W. thunlichst ausgewaschen. Der so vorbereitete Gegenstand bildet nun dann den + Pol einer MEIDINGER-Batterie von 4—6 Elementen in einer 2%ig. Cyankaliumlsg. Als — Pol dient ein größeres Stück Platinblech. Der am + Pol auftretende Wasserstoff reduziert die basischen Kupferchloride zu metallischem Kupfer und zeigt auch sowie, er in Blasen über die ganze Bronze auftritt, die Beendigung der Rk. an. Man benutzt einen sehr schwachen Strom, da eine stürmische Wasserstoffentwickelung die dünnen Bronzen sprengen würde, da sie vielfach nicht massiv sind, sondern einen Gußkern aus erdigen Bestandteilen enthalten. Waren die Bronzen nicht sehr stark infiziert, so geht die Reduktion in 2—4 Tagen vor sich, oft noch schneller.

Langwieriger wird die Sache, falls die Bronze früher einmal mit Harzlsg. getränkt wurde, die Reduktion kann in diesem Falle mehrere Wochen dauern. Soll diese Behandlung dauernden Erfolg haben, so ist es unbedingt erforderlich, daß der reduzierte Gegenstand so lange ausgewaschen wird, bis das Waschwasser keine Rk. mehr mit salpetersaurem Silber giebt. Die Bronze wird dann mit einem trockenen Tuche abgerieben, noch trocknen lassen u. mit einer Wachsterpentinölmischung abgerieben. In vielen Fällen werden durch die Reduktion vorher nicht sichtbare, feinere Zeichnungen wahrnehmbar. Bei einigen zeigen sich Einlagen von Silber, die ebenfalls vorher durch die Ausblühungen überdeckt waren.

Nur bei einigen Bronzen ist von der Reduktion abzustehen, nämlich solche von sehr hellgrünem, körnigem Aussehen. Hier ist die Verwandlung in Chloride vollständig vor sich gegangen, und dieselben haben ein so lockeres Gefüge, daß bei der Reduktion das reduzierte Kupfer in Pulverform zu Boden fällt. In den zahlreichen Fällen weist das Verfahren aber einen unbestrittenen Erfolg auf. (Prometheus, BJGw. **22**. 239—40.) ARENDT.

**Alexander Herzfeld**, *Atmung der Rübe.* Vf. bemerkt, daß ihm erst nach Abfassung seines ersten Artikels (**90**. I. 780) eine Arbeit von A. HEINTZ aus dem Jahre 1873 über die Atmung der Rübe bekannt geworden sei. Der Genannte hat in dieser Arbeit exakt nachgewiesen, daß während der Aufbewahrung der Rüben in den Mieten

infolge von Atmung Zucker zu $CO_2$ verbrennt. Hätte Vf. die HEINTZ'sche Arbeit früher gekannt, so würde er sich viel bestimmter, als geschehen, dahin ausgedrückt haben, daſs die Hauptursache der Zuckerverluste in den Mieten in Respirationserscheinungen zu suchen sei. Die zitierten Arbeiten von HEINTZ haben inzwischen auch durch die Verss. von CLAASSEN eine Bestätigung gefunden, immerhin aber bleibt das dringende Bedürfnis bestehen, daſs die Atmung der Rübe besonders bei niederer Temperatur weiter studiert werde. (DZI. **15**. 608. 16/5.) SACHSSE.

**F. P. Perkins**, *Tonverfahren mit Palladium.* $PdCl_2$ wird neuerdings zum Tonen der Ag-Drucke empfohlen, welche dadurch einen schönen Sepiaton erhalten, so daſs selbst Abdrücke auf gewöhnlichem Salzpapiere Kupferstichen sehr ähnlich werden. Man verd. $PdCl_2$-Lsg. des Handels zehnfach mit W., gieſst einen kleinen Teil der verd. Lsg. in eine Mensur und versetzt mit einem Tropfen verd. $HNO_3$, fertigt einen Abdruck auf gesilbertem, nicht albuminiertem Papiere, kopiert viel dunkler, als bei gewöhnlichem Albuminpapiere, und wäscht gründlich in reinem, NaCl-haltigen und wieder in reinem W. Man legt nun den rotbraunen Druck auf eine Glasplatte, nimmt die überschüssige Fl. mit einem Glasstabe weg und geht mit einem in $PdCl_2$-Lsg. getauchten Wattepinsel nach allen Richtungen über den Druck, läſst die Lsg. einige Sekunden einwirken und wiederholt dann die Operation, bis nirgends mehr eine rote Stelle erkennbar ist. Man wäscht dann mit W. und legt den Abdruck in folgendes Bad: 30 ccm gesättigte Fixiernatronlsg., 240 ccm W., 2—3 Tropfen $NH_3$. Man wäscht gründlich aus. Zum Salzen des Zeichenpapieres dient eine Mischung von 6 g $NH_4Cl$, 2 g Gelatine, 960 ccm W. Gesilbert wird mit einem Silberbade von 1 : 8, mit welchem das Papier zweimal mittels Pinsels bestrichen wird. (Photographg.; PhotA. **31**. 145—46.) HEFELMANN.

**H. W. Langbeck**, *Wollfett, und Methoden zu dessen Gewinnung mit besonderer Beziehung auf das Waschen der Wolle.* Nach einem neuen Verfahren des Vf's. wird die Wolle erst zweimal mit W. von nicht über 44° eingeweicht. Das W. nimmt dabei die Kalisalze, einen Teil des Schmutzes und eine geringe Menge Kaliseife auf, die durch Einw. des Kalis auf die Cholesterinäther und flüchtigen Säuren sich gebildet hat. Zur Gewinnung der Kalisalze wird das W. in einem Vakuumapparate eingedampft. Die durch Abpressen oder Zentrifugieren getrocknete Wolle wird mit Seifenlauge gewaschen, die aus einer Emulsion von Olivenöl und Kalilauge besteht; hierdurch wird alles Fett samt dem noch übrigen Schmutze aus der Wolle entfernt. Die entstehende Emulsion des Fettes in der Lauge wird so weit als möglich in einem Vakuumapparate eingeengt und wiederholt mit einer 50—60%ig. Mischung aus denaturiertem A. und W. behandelt. Durch den verd. A. wird die Seife gelöst, Wollfett und Schmutz bleiben zurück. A. und Seife werden durch Destillation getrennt, das Wollfett wird von dem Schmutze durch Abpressen in der Wärme oder durch $CS_2$ oder andere Lösungsmittel abgeschieden. Das von Seife, Schmutz und freien Säuren freie Wollfett bildet ein wertvolles Schmiermittel für Leder, welches durch dasselbe nicht wie durch das unreine, säurehaltige Wollfett brüchig wird; man kann aber das Wollfett auch nach einem früheren Patente des Vf's. zu einem dem Lanolin nahestehenden Salbenkonstituens verarbeiten. Die aus der Lsg. in verd. A. wiedergewonnene Seife enthält noch ziemlich viel Cholesterinäther und andere Produkte, wegen deren Anwesenheit sie sich nicht ohne weiteres wieder zum Waschen verwenden läſst. Man filtriert am besten die erkaltete Lsg. in A. durch Flanelltücher wobei nur Oleïnseife durchgeht, während der in k. W. wl. Rückstand durch Säuren, zers. wird und dabei ein für die Kerzenfabrikation geeignetes Material giebt. (JSI. **9**. 356—59. London. Sect. [31/3.*].) BODLÄNDER.

**Robert R. Tatlock**, *Notix über die Fettsäuren von Oliven- und anderen Ölen.* Werden die Fettsäuren des Olivenöles nach der Verseifung durch HCl oder $H_2SO_4$

abgeschieden und auf dem Wasserbade getrocknet, so findet, auch nachdem alles W. verdampft ist, ein beständiger Gewichtsverlust statt, der bei 30tägiger Trocknung 7—7½% der trockenen Fettsäuren beträgt. Die freien Fettsäuren anderer Öle erleiden unter den gleichen Bedingungen zum Teil ebenfalls einen Gewichtsverlust, zum Teil eine Gewichtszunahme, und Vf. glaubt, daſs Oxydation der Fettsäure und damit verbundene Gewichtszunahme zusammen mit Verflüchtigung von Zersetzungsprodukten auftritt und daſs letzterer Prozeſs in den meisten Fällen überwiegt. (JSI. **9**. 374—75. Glasgow und Scottisch Section [1/4.*].) BODLÄNDER.

**Holde**, *Über den Säuregehalt pflanzlicher Öle.* Der Säuregehalt der pflanzlichen, tierischen und mineralischen Schmieröle wird jetzt allgemein auf $SO_3$ berechnet angegeben. Da sich bei pflanzlichen Schmierölen die in ihnen enthaltene freie Säure aus den verschiedenen Fettsäuren oder aus zufällig hinein gelangten Mineralsäuren, bei den raffinierten Ölen aber auch aus den von der Reinigung herrührenden FRÉMY'schen Säuren, d. h. den Verbb. von Fettsäuren mit $H_2SO_4$, zus. sein kann, so hat Vf. in ihnen den Gehalt an freier Mineralsäure oder gebundener $H_2SO_4$, sowie die Menge der freien Fettsäure, gesondert bestimmt. Nach Bestimmung der gesamten freien Säure (**90**. I. 363) schüttelte Vf. 6—8 ccm der Öle zur qualitativen Prüfung auf freie Mineralsäure mit dem gleichen Vol. W. tüchtig durch und kochte auf. Das W. nimmt hierbei alle freie Mineralsäure, sowie die an Fettsäuren gebundene $H_2SO_4$ auf und wurde mit Lackmuspapier und $BaCl_2$ geprüft. Alle untersuchten raffinierten Öle erwiesen sich gegen beide Reagenzien völlig indifferent. Vf. hat bei 56 untersuchten Ölproben (rohe und raffinierte Rüböle, Senfsamenöl und Baumölen) den Gehalt an freier Säure sowohl auf $SO_3$ wie auch auf Ölsäure berechnet; letztere Zahlen geben annähernd die Gewichtsprozente an freier Säure an. Die Ergebnisse waren folgende:

| Art der Öle | | Säuregehalt schwankt zwischen % | | | | | | Mittlerer Säuregehalt berechnet als | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | als $SO_3$ berechnet | | | als Ölsäure berechnet | | | $SO_3$ | Ölsäure |
| | | Vf. | ALLEN | SCHÄDLER u. NÖRDLINGER | Vf. | ALLEN | SCHÄDLER u. NÖRDLINGER | Vf. | Vf. |
| Rüböle | rohe | 0,06 und 0,29 | 0,28 | 0,07 | 0,42 und 2,04 | 2,00 | 0,52 | 0,15 | 1,06 |
| | raffin. | 0,01 und 0,83 | und 0,71 | und 0,89 | 0,07 und 5,85 | und 5,00 | und 0,26 | 0,35 | 2,45 |
| Baumöle | | 0,03 und 2,88 | 0,57 und 3,38 | 0,55 und 3,85 | 0,21 und 20,30 | 4,00 und 23,80 | 3,87 und 27,16 | 0,78 | 5,51 |

Durch Raffinierung, Entfernung der eiweiſs- und schleimartigen Stoffe ist in einigen Fällen der Säuregehalt wesentlich niedriger geworden, als derjenige der rohen Öle, andererseits ist bei einigen raffinierten Ölen durch $H_2SO_4$ bei der Reinigung eine umfangreichere Zers. der Glyceride bewirkt worden. Schlieſslich teilt Vf. noch die Ergebnisse von Verss. über die Veränderung des Säuregehaltes bei längerem Stehen mit. Danach nimmt der Säuregehalt auch bei beschränktem Luftzutritte in ziemlich erheblicher Weise zu, auſserordentlich stark bei sehr ranzigem Baumöle. (MTBerl. 1890. 78—82.) HEFELMANN.

Schluſs der Redaktion: den 10. Juni 1890.

# REGISTER.

## LXI. Jahrgang (IV. Folge. II. Jahrgang) Band I.

Ein * hinter einer Seitenzahl bedeutet Patent, ein ° Notiz.

---

## I. Autoren-Register.


Abbott (S. W.), Fälschungen in d. Vereinigten Staaten 414.
Abegg (R.), Amidochrysen 764.
Abel (F.), Rauchlose Explosivstoffe 847. 888.
Abel (J. J.), Molekulargewicht d. Cholals., d. Cholesterins und d. Hydrobilirubins 1007. — Tierische Melanine u. das Hämosiderin 1007.
Abenius (P. W.), Einige aus d. Glycinen derivierende Laktone 119. — Piazinabkömmlinge 391.
Acton (E. H.), Assimilation d. Kohlenstoffes durch grüne Pflanzen 168.
Adam (H. G.), Quellen u. Gewinnung v. Schellack 504°.
Adametz (L.), Ein Erreger d. schleimigen Milch 431. — Bakterien normaler u. abnormaler Milch 912.
Adams (M. A.), Luftbad 148.
Adie (R. A.), Sulfate d. Antimons 418.
Adolphi (H.), Verhalten d. Blutes bei gesteigerter Kalizufuhr 833.
Adrian, Auflösung d. Leberthrans im Malzextrakt 439.
Aignan (A.), Fälschung d. französischen Terpentinöls 221.
Aktiengesellschaft f. Anilinfabrikation, Darst. v. α-Amidonaphtol 301*. — Darst. v. Thionaphtolsulfoss. 701*. — Darst. v. Farbstoffen durch Kondensation v. Methylbenzylanilinsulfos. od. Äthylbenzylanilinsulfos. mit aromatischen Aldehyden 951*.
Aktiengesellschaft, Deutsche Solvay-Werke, Gewinnung v. Ammoniak, Salzs. u. Chlor aus Chlorammonium 415*.
Albertoni (P.), Tierisches Gummi im Harn 399.
Aldringen (F.), Thiocumarine 119.
Alekhine, Melezitose 110.
Alexejeff (P.), Azocuminylchlorid 643.
Alexejeff (P.) u. Werner (E.), Neutralisationswärme einiger aromatisch. Verbb. 78. — Einfl. gewisser Gruppen auf d. Wert d. Hydroxyls u. Carboxyls in d. aromatischen Reihe 157.
Ali-Cohen (Ch. H.), Eigenbewegung bei Mikrokokken 46.
Allen (E. W.) u. Tollens (B.), Xylose u. Holzgummi 469.
Allgemeine Elektrizitätsgesellschaft zu Berlin, Verwendung d. Aluminiums u. d. Ferroaluminiums im Eisenhüttengewerbe 779.
Almquist (E.), Neue Erfahrungen über Nervenfieber u. Milchwirtschaft 722. — Bakteriengattungen mit Mycelien 1004.
Alt (H.), Best. v. Sulfocyanaten 353.
Alt (H.) u. Schulze (J.), Trennung d. Zinks v. Nickel 296.
Altmann (R.), Nucleïnss. 126.
Amat (L.), Thermische Unters. d. Natriumphosphite u. -pyrophosphite 462. — Phosphite u. Pyrophosphit d. Bleies 991.
Amon (H.), Vergiftungsfall mit Thioresorcin 95.
Amthor (C.), Hefeweine u. Ammoniakgehalt in Most u. Wein 237.
Andeer (J.), Wrkg. d. Resorcins auf Hühnereiweiſs 324.
Anderlini (F.), Derivv. d. Cantharidins 681. — Derivv. d. Pyrrolins 964. — Einw. v. Methyljodid auf d. Tetramethyldihydropyridin 968. — Einw. v. Methyljodid auf d. Pentamethyldihydropyridin 968.
Anderson, Ursprung d. Petroleums 553.

André, siehe: Berthelot.
Andrejew (V.), Bromisokrotyl 14.
Andrews (C. W.), Einfl. d. Temperatur auf d. spez. Drehung d. Rohrzuckers 20.
Andrews (L. W.), Volumetrische Methode zur Best. gebundener Schwefels. 495.
Ankersmit (H. J.), siehe: Pictet (A.).
Anrep (W.), Ptomaïn d. Tollwut 93.
Anschütz (R.), Laktambildg. in d. Fettreihe 859.
Ansimiroff, Petrographische Skizze d. Koktschetawsk-Kreises 724.
Anthen (E.), Wrkg. d. Leberzelle auf d. Hämoglobin 174.
Appert u. Henrivaux, Entglasung d. gewöhnlichen Gläser d. Handels 229.
Arachequesne (G.), Best. d. Acetons durch Jodoform 837.
Arbenz (C.), Phenylsalicyls. 860.
Archbutt (L.), Best. v. Schwefel in Eisen u. Stahl 543.
Arche (A.) u. Eisenmann (E.), Darst. v. Pikrins. 1016*.
Argutinsky (P.), Kjeldahl-Wilfarth'sche Methode d. Stickstoffbest. 598. — Muskelarbeit u. Stickstoffumsatz 598. — Stickstoffausscheidung durch d. Schweifs 599.
Arloing, Diastatisches Ferment unter d. Sekreten des Bacillus heminecrobiophilus 326.
Armstrong (H. E.), Isomere Naphtalinderivv. 120.
Armstrong (H. E.) u. Wynne (W. P.), Konst. d. β-Naphtol- u. β-Naphtylaminsulfoss. 644. — α-Amido-1,3'-Naphtalindisulfos. 645. — α-Naphtylamindisulfos. 645.
Arnaud, Carotin 162. — Cinchonamin 323.
Arnschink (L.), Resorption verschiedener Fette aus d. Darmkanal 833.
Arrhenius (S.), Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Elektrolyten 658.
Arthaud u. Butte, Best. d. Harns. 740.
Artini (E.), Mineralogie d. Vicentinischen 695.
Arzberger, Vergleichende chem. Unterss. einiger Antipyrinsorten 647.
Arzruni (A.), Neues Zwillingsgesetz im regulären Systeme 607.
v. Asbóth (A.), Verfälschung d. Schweinefettes 450.
Aschan (O.), Säuren in d. Erdöl v. Baku 898.
Aschoff (C.), Bedeutung d. Chlors in d. Pflanze 769.
Ashe (J.), Dimidium 76.
Astre (L.), Ein neues Kaliumwismutjodid 796.
Aubin u. Quénot, Best. d. Stickstoffes in Düngemitteln 812.
Auger (V.), siehe: Béhal (A.).
Auwers (K.), Oxim d. p-Tolylphenylketons 587.
Auwers (K.) u. Meyer (V.), Notiz über Dicarbonss. v. d. Formel $C_8H_{14}O_4$ 16. — Anhydridbildg. bei d. Säuren d. Bernsteinsäurereihe 467. — Tetramethylbernsteins. u. Trimethylglutars. 581.

B. (P.), Wie lassen sich die toten Punkte bei d. Kunsthefenbereitung umgehen? 233.
Babes (V.), Mikroben d. Rinderhämoglobinurie 1003.
Badische Anilin- u. Sodafabrik, Darst. v. Farbstoffen aus d. Gruppe d. Metaamidophenolphtaleïns 303*. — Darst. v. alkylierten m-Amidophenolen 303*. — Darst. v. Farbstoffen aus d. Gruppe d. Metaamidophenolphtaleïns 416*. — Darst. v. Chinolin- u. Pyridinderivv. d. Rosanilins 455*. — Darst. Beizen färbender Oxyketonfarbstoffe 502*. 744*. — Darst. v. Disazofarbstoffen 848*.
Bäckström (H.), Elektrische Leitungswiderstände bei Krystallen 692. — Thermoelektrizität d. Krystalle 692. — Siehe: Brögger (W. C.).
Bäfsler (P), Futterwertverminderung d. Rotkleeheues durch Verregnen 223. — Best. d. Fettgehaltes im Mohnkuchen 363.
Baeyer (A.), Konst. d. Benzols 638.
Baginsky (A.) u. Stadthagen (M.), Giftige Prodd. saprogener Darmbakterien 808.
Bailey (G. H.) u. Hopkins (W. P.), Verhalten d. beständigeren Oxyde bei hohen Temperaturen 669. 932.
Balbiano (L.), Synthes d. Pyrasols 1020.
Bamberger (E.), Camphers. 482. — Spaltung d. alicyclischen 1,5-Tetrahydronaphtylendiamins 589. — Sechsgliedrige Ringsysteme 823.
Bamberger (E.) u. Bordt (F.), Aromatisches α-Tetrahydronaphtol 482.
Bamberger (E.) u. Burgdorf (C.), Amidochrysen 865.
Bamberger (E.) u. Kitschelt (M.), Tetrahydro-β-naphtylamin 864. — ar-β-Tetrahydronaphtol 864.
Bamberger (E.) und Lengfeld (F.), Charakteristik d. Hydrierungsprozesses 1026. — Reduktionsprodd. d. Chinolins 1027.
Bamberger (E.) u. Lodter (W.), Alicyclisches β-Tetrahydronaphtol 481. — Einw. v. Schwefelkohlenstoff auf Menthol u. Borneol 482.
Bamberger (E.) u. Strasser (L.), Fichtelit 319.
Bamberger (M.), Analyse d. Harze u. Balsame 948.
Barbier (Ph.) u. Roux (L.), Dispersion aromatischer Verbb. 786. — Spez. Farbenzerstreuungsvermögen wss. Lsgg. 890. — Farbenzerstreuung wss. Lsgg. 890.

Bardet (G.), Wrkg. verschiedener Digitaline 407.
Bardet u. Bonnet, Hypnal 917.
Baret (Ch.), siehe: Lacroix (A.).
Baringer (W.), ψ-Selenharnstoffe 861.
Barré, siehe: Grimbert.
Barsilowsky (J.N.), Einw. v. Benzaldehyd auf Azobenzol 426.
Basilewsky (V. J.), Photographieren ohne Objektiv 551.
Bauer (R. W.), Düngung auf Grund d. Bodenanalyse 222.
Baumann (A.), Analyse d. Braunsteins mittels Wasserstoffsuperoxyd 543. — Entwickelung v. Sauerstoff aus d. Kipp'schen App. 625.
Baumann (E.), Darst. v. Diäthylmerkaptol u. eines neuen Sulfons aus dems. 95*. — Thioaldehyde 388.
Baumann (E.) u. Camps (R.), Thioaldehyde 388.
Baumann (Th.), Nigrisin 979.
Bayet, Entfärbung v. zersetztem Jodammonium 1048.
Bayrac, Best. d. Harns. im Harne 740.
Beam (W.), siehe: Leffmann (H.).
Beaugey, Einschlüsse v. Anhydrit in d. Quarzkrystallen 341. — Bildg. v. Quarz durch d. Therme v. Mauhourat 693.
Bechhold (J.), Lösungsenergie auf d. Oberfläche v. Fll. 516.
Bechi (E.), Vorkommen v. Bors. in d. Pflanzen 594.
Beck (Ch. R.), siehe: Tilden (W. A.).
Becker (A.), Zwei Glimmeranalysen 291.
Becker (G. F.), Neue Mineralspezies 279.
Beckmann (E.), Best. d. Molekulargewichtes aus Dampfdruckerniedrigungen 208. — Molekulargröfse d. Jods, Phosphors u. Schwefels in Lsgg. 516.
Beckmann (W.), Einfl. d. kohlensauren u. zitronensauren Natrons auf d. Ausscheidung d. Alkalien 913.
Beckurts (H.), Bildg. v. Schwefelzinn in d. Weifsblechbüchsen 128.
Béhal (A.), Verbb. v. Antipyrin mit Chloralhydrat 972.
Béhal (A.) u. Auger (V.), Neue Klasse v. Diketonen 313. — Einw. v. Äthylmalonylchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe 421. — Einw. v. Äthylmalonylchlorid auf Äthylbenzol 524.
Béhal (A.) u. Choay, Einw. d. Wärme auf Chloralammoniak 104.
Behrend (R.), Stereochemie stickstoffhaltiger Körper 660. — Best. d. antiseptischen Wertes chem. Präparate mit besond. Berücksichtigung einiger Quecksilbersalze 326.
Beilstein (F.) u. v. Blaese (O.), Best. d. Antimons 350. — Best. d. Natrons neben Kali 350.
Bein (S.), Nachweis d. Dotterfarbstoffe 735. — Best. d. Eisubstanz 741. — Gerichtliche Begutachtung v. Nahrungs- u. Genufsmitteln 867. — Einw. fettartiger Stoffe auf Schiefspulver 983.
Beketoff (N.), Verbrennungsenergie d. Rubidiums 308.
Belar (A.), Aurichalcit 331.
Belohoubek (A.), Löslicher holländischer Kakao 131. — Shoyn 132.
Bender (E.), Galvanisches Trockenelement 367*.
Benedikt (R.), Schmidt's Verfahren zur Umwandlung v. Öls. in feste Fettss. 933.
Bennert (C.), Grüner schwefelhaltiger Farbkörper aus α-Nitronaphtalin 301*. — Darst. eines wasserlöslichen, grünen Farbstoffes aus d. Farbkörper d. Patentes Nr. 48 802 558*.
Bentley (W. B.) u. Warren (W. H.), Nitroderivv. d. m-Bromtoluols 676.
Bérard (E.), siehe: Corin (G.).
Berg (A.), Chlorderivv. d. Amylamine 962.
Bergami (O.), siehe: Liebermann (C.).
Bergmann (E.), Öle wasserlöslich zu machen 559*.
Berkenheim (A. M.), Menthol 429.
Berkovits (M.), siehe: Reisz (D. J.).
Berninger (M.), Reinigung v. Benzin 917.
Bernthsen (A.), α-Naphtylamin- u. α-Naphtol-s-Disulfos. 272.
Berthelot, Darst. v. Stickstoff aus d. Luft 85. — Bildungswärme d. Hyponitrite 85. — Tierische Wärme 170. — Methangärung d. Düngers 184. — Bildg. v. Nitraten in d. Pflanzen 486. — Einw. d. Fl. auf d. verschiedenen Varietäten d. C 573. — Methangärung 772. — Fixierung d. Stickstoffes durch d. Ackererden, Einfl. d. Elektrizität 774. — Bildg. v. Ammoniak u. flüchtigen Stickstoffverbb. auf Kosten d. Ackererde u. d. Pflanzen 774. — Gegenseitige Verdrängung v. Sauerstoff u. Halogenen 788. — Kondensation d. Kohlenoxydes u. Durchdringlichkeit d. Glases für W. 851. — Kondensation v. Kohlenoxyd 851. — Geschichte d. Zuckerarten 900. — Beobachtungen über d. Raffinose 900. — Wechselwrkg. zwischen d. Ackererde u. d. atmosphärischen Ammoniak 922.
Berthelot u. André, Bildungswärme u. Reaktionen d. Hydroxylamins 955. — Bildungs- u. Verbrennungswärme N-haltiger Derivv. d. Eiweifskörper 986. — Verbrennungswärme d. stickstoffhaltigen Verbb. d. tierischen Körpers 1017.
Berthelot u. Engel, Allotropische Zustände d. Arsens 791.
Berthelot u. Petit (P.), Tierische Wärme u. Bildungs- u. Verbrennungswärme d. Harnstoffes 79. — Verbrennungs- u. Bildungswärme d. Graphit- u. Pyrographitoxyde 463. 930. — Verschiedene

Zustände d. Graphitkohlenstoffes u. entsprechende chem. Derivv. 463. 930. — Thermische Unterss. über d. isomeren Nitrocampher u. d. Cyancampher 954. — Tierische Wärme u. Bildungs- u. Verbrennungswärme d. Harnstoffes 954.
Berthelot (D.), Verdrängung u. Teilung d. Säuren mit gemischter Funktion 71. — Unters. d. Affinitäten d. Asparagins. durch d. elektrische Leitungsfähigkeit 152. — Leitfähigkeit d. Phenole u. d. Oxybenzoëss. 889.
Bertoni (G.), Konst. d. Santonins 39. — Fluorhydrate organischer Basen 42. — Siehe: Raimondi (C.).
Bertram(A.), Monophenylthioharnstoff 989.
Beselin, Desinfektol 805.
Besson, Erstarrungspunkt v. Arsentrichlorid u. Zinnchlorid 154. — Verbb. d. gasförmigen Phosphorwasserstoffes mit Bor- u. Siliciumfluorid 417. — Verbb. v. Ammoniak- u. Phosphorwasserstoff mit Chlor- u. Bromsilicium 573. — Verbb. v. Phosphorwasserstoff u. Ammoniak mit Bor- u. Siliciumchlorid 790.
Best (Th. T.), Monomethyl-o-anisidin 470.
Bettendorff (A.), Studien über d. Erden d. Cerium- u. Yttriumgruppe 707.
Bevad (J. J.), Einw. v. Zinkäthyl auf primäre u. sekundäre Nitroverbb. 523.
Bevan (E. J.), siehe: Cross (C. F.).
Bewad (J. J.), Nitroverbb. d. Fettreihe 420.
Beyerinck (M. W.), Verhalten d. leuchtenden Bakterien zum Sauerstoffe 808.
Beyerlein, Vergiftung durch Salze. 915.
Beythien (K.), Parcus (E.) u. Tollens (B.), Bildg. v. Milchs. aus Raffinose u. Rohrzucker mit Basen 258. — Milchs. aus Melasse 258.
Beythien (K.) u. Tollens (B.), Verbb. d. Raffinose mit Basen 258. — Verhalten d. invertierten Raffinose gg. Phenylhydrazin 258. — Schmelzp. d. Osazone u. Phenylhydrazinarbeiten 258.
Bichat (E.) u. Guntz (A.), Entstehung v. Ozon durch elektrische Entladungen 376.
Bichler (J.), siehe: Reisz (D. J.).
Biedermann (J.), Glutarendiamidoxim u. Abkömmlinge ders. 267.
Biehringer (J.), Die leichtest flüchtigen Anteile d. Steinkohlenteers 1037.
Biel (J.), Seifenunterss. 742.
Bieler (K.) u. Tollens (B.), Fucusol 256.
Bigot, Einw. v. Natrium auf Monochlorhydrin 756.
Binz, Perubalsam 408.
Bircher, Aseptik, Antiseptik u. die salicylsauren Kresole 916.
Bischler (A.), o-Nitrophenylhydrazin 33.
Bischler (A.) u. Brodsky (S.), m-Nitro- und p-Brom-o-nitrophenylhydrazin 33.
Bischoff (C. A.), Substituierte Bernsteinss. 255. — Theorie d. Anhydridbild. bei substituierten Bernsteinss. 750. — Aufhebung der freien Drehbarkeit v. einfach verbundenen Kohlenstoffatomen 750. Gewinnung von mono-, di- und trisubstituierten Bernsteinss. aus Malonsäureester 751.
Bischoff (C. A.) u. v. Kuhlberg (A.), Methyl-, Äthyl- u. unsymmetrische Dimethylbernsteins. 752. — Darst. alkylsubstituierter Tricarballyls. 755.
Bischoff (C. A.) u. Mintz (N.), s-Äthyl-, Methyl-, Trimethyl-, s- und as-Diäthyl- u. Äthyldimethylbernsteins. 753. — Benzylbernsteins. und ihre Homologen 754. — Anhydrisierung und Umlagerung d. substituierten Bernsteinss. 754.
Bischoff (C. A.) und Voit (E.), Beziehungen der beiden symmetrischen Dimethylbernsteinss. zur Pyrocinchons. 752. — Die beiden symmetrischen Dimethylbernsteinss. 752.
Bischoff (C. A.) u. Walden (P.), Physikalische Konstanten d. substituierten Äthenyltricarbonsäureester 755.
Bistrzycki (A.), Einw. von o-Diaminen auf Phtalaldehyds. 965.
Bitter (H.), Pasteurisieren d. Milch 1071.
Bladin (J. A.), Ditriazolverbb. 218.
v. Blaese (O.), siehe: Beilstein (F.).
Blake (J.), Biologische Wirk. anorgan. Substanzen 912.
Blake (W. P.), Mineralogische Notizen 335. — Wurtzilith, eine neue Bitumenart 652.
Blanchard (E.), Künstl. Erzeugung von Seide 984.
Blanchard (R.), Farbstoff v. Diaptomus 594.
Blandy (S. A. A.), Künstl. Leder 560*.
Blarez, Ggw. v. Zinn in Konserven 721.
de Blasi (L.) u. Travali (G. B.), Reduktionsvermögen der Mikroorganismen 1063.
Bleibtreu (L.), Einfl. d. Muskelarbeit a. die Harnstoffausscheidung 600.
Bliesener, Tuberkelbacillus 684.
Blochmann (R.), Konz. d. Reagenzien 441.
Blömeke (C.), Vorkommen und Produktion v. Kupfer auf d. Erde 1040*.
Blomstrand (C. W.), Sauerstoffss. d. Jods 84. — Monazit vom Ural 871.
Blount (B.), Entzündungspunkt d. Schwefels 706. 850.
Blum (L.), Eine Verunreinigung d. käuflichen Chlorbariums 973. — Best. des Schwefels im Eisen 976.
Blunt (P.), Nachweis v. Silber im Blei 297.
Blunt (Th. P.), Alkalimetrische Best. d. Emetins 881.
Boam (F. W.), Schnelle Best. d. Arsens 1012.
Bode (F.), Verbesserung d. Schwefelsäure-

fabrikation 228. — Bedarf an Blei zum Bau von Bleikammersystemen 504°.
Bodisko (A.), Lösungswärme d. wasserfreien Lithiumjodides 517. — Lösungswärme des wasserfr. Lithiumbromides 518.
Bodländer (G.), Atomgewichtsbest. 241.
Boehm (J.), Ursache d. Saftsteigens 165.
Böhm (R.), Eschugin 408.
Böhme, Cementunterss. aus d. Betriebsjahren 1887/88 u. 1888/89 952°.
Böhringer (C. F.) u. Söhne, Darst. v. Oxydationsprodd. d. Benzoylecgonins u. d. Ecgonins 63*. — Darst. v. Cocaïnhalogenalkylen 63*.
Böttcher (O.), Verfälschungen v. Chilisalpeter mit Stafsfurter Kalisalzen 182.
Böttinger (C.), Dipyrogallopropions. 936. — Eine neue Reaktion d. Tannins 979. — Oxydation d. Galluss., d. Tannins u. d. Eichengerbss. 1056.
Boguski (J. J.), Leitungswiderstand der untersalpetr. Säure 71. — Einfl. der Temperaturänderung auf d. elektrische Leitungsfähigkeit des fl. Stickstofftetraoxydes 516.
Bogussky, Galvanische Leitungsfähigk. d. Stickstofftetroxydes 1048.
Bogussky (J. G.) u. Zaljesky (J.), Lösungsgeschwindigkeit d. Aluminiums in Ätzalkalien 576.
Bokorny (Th.), Wirk. d. Formaldehyds auf d. Pflanzen 898. — Vorkommen d. Gerbstoffes 1005.
Bollinger, Wirksamkeit d. tuberkulosen Giftes 689.
Bondzynski (St.), Fettbest. in d. Milch 447.
Bondzynski (S.) u. Rusi (H.), Butterfett 358.
v. d. Bonenkamp (A.) u. v. Elk (W.), Ausbeute an Blaus. bei d. Destillation v. Fol. laurocerasi 919.
Bonnet, siehe: Bardet.
Bonnier (G.), Chlorophyllhaltige Pflanzen, welche im Lichte keinen Sauerstoff entwickeln 595.
Borchers, Verwertung d. Wollschweifses 557.
Bordt (F.), siehe: Bamberger (E.).
Bormann (K.), Goetz'sche Phosphorbest. 144.
Bornträger (A.), Optische Bestimm. v. Dextrose und Lävulose nebeneinander 948.
Bornträger (H.), Spirituskörper 781. — Einfache und schnelle Entwickelung reiner Gase 973. — Best. der Kohlens. aus d. Gewichtsdifferenz 977.
Borsbach (E.), Einige Metallochinolide u. Chinolindoppelsalze 718. — Einw. d. Chinolins auf Kupfervitriol 865.
Borucki (L.), Trocknende Öle 501.
Bourcart (R.), Neue Methode zur Titration des A. durch Chroms. 547.
Bourcart (R.) u. Mieg (E.), Analyse d. Weine 546.
Bourgeois (L.), Verss. d. künstl. Darst. v. Barytocalcit 283. — Kupfernitrat u. Gerhardtit 874.
Boursault (H.), Gesteine des nördlichen Frankreich 875.
v. Boyen (E.), Raffinierung schwerer Paraffinöle d. Braunkohlenteers 952°.
Boyer (E.), Reduktion d. Salpeters. zu Ammoniak 1028.
Boymond, Fällung des Eiweifses aus Harn durch gewisse sogen. indifferente Körper 299. — Trichloressigs. zum Nachweis u. zur Best. des Albumins 356.
Braikoff (N. P.), siehe: Paal (C.).
Brand (A.), Best. u. Trennung v. Metallen durch Elektrolyse 139. — Prodd. aus d. Bleihüttenbetriebe 213.
Brand (J.), Schweflige Säure in Konserven 129.
Brande (F.), siehe: Hilger (A.).
Brandl (J.) u. Pfeiffer (L.), Farbstoffe melanotischer Sarkome 881.
Brauner (B.), Okklusion v. Sauerstoff im Silber 86.
Bredig (G.), Kinetische Natur d. osmotischen Druckes 69.
Bredt (J.), Acetylävulins. u. Konst. der γ-Ketonss. 992.
Breneman, Fixation d. atmosphärischen Stickstoffes 548.
Breneman (A. A.), Vorlesungsverss. 849.
Brenstein, Zincum oxydatum purum u. ein Reagens auf Blei 1030.
Bresson (G.), Entphosphorung d. Eisens 280.
Brétillon (A.), Aufnahme u. Best. von Salol in Verbänden 917.
Brieger (L.) u. Fränkel (C.), Bakteriengifte 807.
Brieger (L.), siehe: Stadthagen (M.).
Briem (H.), Entnahme einer richtigen Rübendurchschnittsprobe 232.
Brociner (A. L.), Reagenzien für Alkaloide 299. — Sulfotellurat d. Ammoniums als Reagens auf Alkaloide 1079.
Brodsky (S.), siehe: Bischler (A.).
Brögger (W. C.), Die in d. südnorwegischen Augit- u. Nephelinsyenitgängen vorkommenden Mineralien 698.
Brögger (W. C.), u. Baecksträm (H.), Dahllit 612.
Brown (A. J.), Numerisches Wachstum d. Hefezellen 803.
Brown (C.), Entstehung des Rostes 212.
Brown (H. C.), Salicylaldehyd u. Brenzweins. 526.
Brown (H. T.) u. Morris (G. H.), Identität v. Cerebrose u. Galaktose 315. 469. — Ein Bier aus dem vor. Jahrhundert

844. — Keimung einiger Gramineen 1006.
Browning (P. E.), siehe: Gooch (F. A.).
Brownsword (F.) u. Cohen (J. B.), Destillationsprod. v. Harz 558.
Brückner (C.), siehe: Conrad (M.), s.: Hecht (W.).
Brügelmann (G.), Charakteristik d. alkalischen Erden und des Zinkoxydes 959. — Neue katalytische Erscheinung und Dimorphismus d. Barytes 959.
Bruère, siehe: Casthélaz.
Bruhns (G.), Adenin u. Hypoxanthin 469.
Bruhns (W.), Sekundäre Glaseinschlüsse 656.
Brunn (O.), Arsen- und Antimonwasserstoffgas 246.
Brunton (T. L.) und Macfadyen (A.), Fermentwirk. v. Bakterien 804.
Bruttini (A.), Elektrizität, Einw. auf d. Gewächse 1065.
Bruylants (G.), Analyse d. Peptone 949. 1084.
Buchan (A.), Best. v. Ammoniak 1079.
Buchka (K.) u. Sprague (Ch.), Einw. d. Phenylhydrazins auf d. Thiacetessigester 903.
Buchner (E.), Acetylendicarbonsäureäther u. Phenylhydrazin 84. — Einw. von Diazoessigäther auf d. Äther ungesättigter Säuren 756.
Buchner (G.), Anwend. des elektrischen Stromes zur Konservierung antik. Bronzen 1086.
Buchner (H.) u. Orthenberger (M.), Bakterienfeindliche Wirkk. d. Blutes 916.
Buchner (H.) u. Sittmann (G.), Bakterienfeindl. Wirkk. des Blutes 916.
Buchner (H.) u. Voit (F.), Bakterienfeindl. Wirkk. des Blutes u. Blutserums 690.
Buchner (O.), siehe: Hilger (A.).
Buchstab, siehe: Klimenko (E. F.).
Budde (V.), Dampfdesinfektionsapp. 128.
Budishteano, siehe: Edeleano (L.).
Bücking (H.), Glaserit, Blödit, Kainit u. Boracit 56.
Büsgen (M.), Verhalten des Gerbstoffes in den Pflanzen 397.
Bütschli (O.), Struktur d. Protoplasmas 594.
Bufalini (G.) u. Lusini, Physiol. Wirk. d. Asparagins 404.
Bujard (A.) u. Klinger (A.), Nachweis d. Alkannafarbstoffes 446.
Bujwid (O.), Reinkultur d. Aktinomyces 434.
Bunge (G.), Atmung d. Würmer 883.
Bunge (N. A.), Elektrolyse d. Fettes. 382.
Bunte (H.), Verwertung v. Ammoniak u. Gaswasser 554.
Burchard (H.), Cholesterin 25.
Burgdorf (C.), siehe: Bamberger (E.).
Burgemeister (A.), Laboratoriumsapp. 626.
Burschinski (W. P.), Pathogene Eigenschaften d. Staphylococcus pyogenes aureus 810.
Burton (W. M.), Schnelle Methode zur Best. d. Schwefels in organ. Verbb. 189. — Nachweis u. Best. v. Petroleum in Terpentinöl 882.
Burton (W. M.) u. Vorce (L. D.), Atomgewicht d. Magnesiums 1050.
Busch, Licht als Lebensbedingungen d. Pflanze 164.
Busz (K.), Mitteilungen aus d. mineralog. Museum v. Bonn 51.
Butte, siehe: Arthaud.

Campbell (C.), siehe: Zincke (Th.).
Campbell (J. M.), siehe: Henderson (G. G.).
Campe (E.), Fettschwärze 558.
Campos da Paz, Fälschungen in Brasilien 414.
Camps (R.), siehe: Baumann (E.).
Caralp (J.), Kersanton 874.
Carbutt (J.), Eikonogenentwickler 552.
Carez (E.), Entzinnung von Weifsblechabfällen 64*. — Darst. v. Ammoniumnitrat 64*.
Carles (P.), Ist das gelbe Blutlaugensalz giftig? 407.
Carles (M. P.), Kohlensaures Lithium 969.
Carnelley (Th.), Algebraischer Ausdruck d. periodischen Gesetzes 374.
Carnot (A.), Best. d. Mangans 1029. — Trennung v. Kobalt und Nickel 1030.
Carr (J.), Fabrikat. v. Steinkohlengas 556.
Caspari u. Siegert, Zus. d. Lösses aus d. Döbeln-Lommatzscher Pflege 184.
Cassedebat, Ein Pseudo-Typhusbacillus 1003.
Cassella (L. & Co.), Darst. wasserlösl. blauer Farbstoffe aus m-Diamidooxybenzol 784*. — Darst. schwarzfärbend. Azofarbstoffe 952*.
Casthélaz u. Bruère, Jodoformdarst. 19.
Catillon, Prüfung d. Harns auf Zucker 353.
Causse (H.), Dicalciumphosphat 1050.
Cazeneuve (P.), Neue basische Camphderivv., die Camphamine 160. — Unterss. über d. Konst. d. Nitrocamphers $\beta$, u. d. Chloronitrocamphers $\alpha$ 534. — Sulfophenole d. Camphers 863. — Oxydier. Eigensch. d. Kohle 980. — Amethylcamphophenolsulfon 1025.
Cazeneuve (P.) u. Ducher (L.), Weine aus trockenen Trauben 983.
Cederström (A.), Pseudobrookit 331.
Cesaro (G.), Apophyllit 340. — Sächs. Topas 341. — Fortpflanzungsgeschwin-

digkeiten d. Lichtes in Krystallen 656*. — Optisch einaxige Krystalle 704*.
Chabrié (A.), Fluoroform 750.
Chabrié (C.), Dampfdichte d. Selenchlorids 377. — Synthese aromat. Selenverbb. 390. — Darst. v. Kohlenstofffluoriden 573. — DD. d. Selenchloride 706.
Chabrié (C.), u. Guye (Ph.), Einw. von Chlorkohlenstoff auf Natriummalonsäureverbb. 421.
Chabrié (C.), u. Lapicque (L.), Physiolog. Wirk. d. selenigen Säure 771.
Chambers (C.), siehe: Mosely (B. L.).
Chaplin (E. M.), s.: Naylor (W. A. H.).
Chappelle, Best. d. Gesamtphosphors im Harn 813.
Charpy (G.), siehe: Gautier (H.).
Chaston (A. E.), siehe: Dunstan (W. R.).
Chatin (A.), Chem. Unters. d. Trüffel 768. 769.
Chemische Fabrik Grünau, Landshoff u. Meyer, Darst. d. Alkaliverbb. d. Phenole 95*. — Darst. von Alkalisulfaten und Calciumsulfit 302*. — Darst. d. Naphtalin-α-sulfos. 560*.
Chemische Fabrik auf Aktien, Darst. v. Chloralformamid 704*.
Chester (A. H.), Manganmagnesiummagneteisen 284.
Chittenden (R. H.), siehe: Kühne (W.).
Choay, siehe: Béhal (A.).
Choay u. Gautrelet, Nachweis v. Jodoform im Harn 353.
Christomanos (A. C.), Best. d. Schmelzpunktes 1045.
Christy (S. B.), Verluste beim Abrösten v. Golderzen u. Flüchtigkeit d. Goldes 504*.
Chupotsky (A.) u. Marinca (N.), Einw. v. Chlor auf Tetramethyläthylen 519.
Church (A. H.), Hydrophan aus Colorado 334.
Ciamician (G.), Derivv. d. Diallyls 253.
Ciamician (G.) u. Silber (P.), Derivv. d. Dichlormaleïnimids 964. — Unterss. über d. Apiol 965. — Safrol 1024. — Eugenol 1024.
Ciamician (G.) und Zanetti (C. U.), Einw. v. Hydroxylamin auf die Pyrrole 256. — Umwandl. d. Pyrrols in Tetramethylendiamin 964.
Ciamician (G.) u. Zatti (C.), Derivv. d. Indols 968.
Claassen (E.), Verhalten d. Codeïns gg. Morphinsalze 741. — Best. d. Citronens. in Pflanzenteilen 880.
Claassen (H.), Rübenunterss. 1081.
Claessen (H.), Indigoblauer Farbstoff erzeugender Bacillus aus W. 329.
Claisen (L.), Umwandl. d. Acetonoxalsäthers in symmetrische Oxytoluyls. 262. — Darst. d. Zimmts. u. ihrer Homologen 862.
Claisen (L.), u. Meyerowitz (L.), Ketoaldehyde 255.
Clark (J.), Protoplasmabewegung und Sauerstoffdruck 766.
Clarke (F. W.), Gruppe d. Glimmer 59. — Relative Mengen d. chem. Elemente 309.
Clarkson (Ph. S.), siehe: Macfarlane (W. W.).
Clasen, Enthaarungsmittel 406.
Classen (A.), Atomgewicht d. Wismuts 853.
Claus (A.), Bronchinolinsulfoss. 121. — Die durch Kali aus d. Halogenalkylaten d. Papaverins entstehenden Basen 125. — Dichlor-α-naphtochinondichlorid 802. — Gemischte fettaromat. Ketone 936. 1056.
Claus (A.) u. Geisler (C.), Dibromchinoline 39.
Claus (A.) u. Pollitz (G.), α-Bromchinolin 322.
Claus (A.) u. Posselt (M.), o-Oxychinolin-ana-sulfons. 321. — p-Oxychinolinsulfos. 536.
Claus (A.) und Ruppel (W.), Di-β-naphtylenketonoxyd 319.
Claus (A.) u. Schmeisser (W.), Sulfonsäuren d. γ-Bromchinolins 122.
Claus (A.) u. Vis (G. N.), o-m-Dibromchinolin u. einige Derivv. des m-Bromchinolins u. d. ana-Bromchinolins 40.
Claus (A.) und Welter (A.), Gebromte Derivv. d. Chinolins 40.
Claus (A.) u. Welzel (O.), Sulfoss. des normalen Propylbenzols 528.
Claus (A.) u. Würtz (O.), Sulfonss. des ana-Bromchinolins 122.
Claus (A.) und Zuschlag (G.), p-Bromchinolin-o-sulfons. u. ana-Nitro-p-bromchinolin 123.
Clausius (A.), 2-7-Dioxynaphtalin 716.
Clayton Aniline Comp., Darst. von wasserlösl. Azofarbstoffen aus Dehydrothiotoluidinsulfos. u. Primulin 1016*.
Clerc, Best. d. Siliciums im Roh- und Spiegeleisen 192.
Cleve (P. T.), Derivv. des 1:3-Dichlornaphtalins 863. — 1:4-Nitronaphtalinsulfos. 863. — 1:8-Chlornaphtalinsulfosäure 864.
Cloez (Ch.), Oxytetrins. 798. 961. — S.: Grimaux (E.).
Cochins (F.), u. Möller (Th.), Stickstoffbest. nach der Schultze-Tiemann'schen Methode 443.
Coda (D.), Best. d. Zinks in seinen Erzen 813.
Coffin, s. Morrell.
Cohen (E.), Meteoreisen v. S. Juliao de Moreira 728.
Cohen (J. B.), Best. d. Schwefels in Eisen u. Stahl 542. — Siehe: Brownsword

(F.). — Siehe: Grant (J.). — Siehe: Oddy (R. W.).
Cohn (W.), Superphosphatgips 221.
Colasanti (G.) u. Moscatelli, Verbrennung d. Brenzkatechins im Tierkörper 404.
Coldridge (W.), Elektrische u. chemische Eigensch. d. Zinnchlorids 953.
Colley (R.), Gesetz d. gröfsten Arbeit 895.
Collin (E.), Fälschung d. Thees in China 491.
Colson (A.), Eine Anwendung d. Thermochemie 41. 646.
Combes (A.), Einw. v. Acetylaceton auf Sulfurylchlorid 857.
Combes (Ch.), Matezit u. Matesodambose 424.
Comey (A. M.), Äthandichinolylin 1001.
Conrad (M.) u. Brückner (C.), Best. v. Affinitätskoeffizienten 307.
Conrad (M.), siehe: Hecht (W.).
Conroy (M.), Verfälschungen des Ricinusöles 973.
Cooke (J. P.), Best. d. spez. Gew. von Gasen 511.
Cooksey (Th.), siehe: Zincke (Th.).
Corbetta (P.), Gehalt an flüchtigen Fettsäuren in d. ranzigen Butter 799.
Corin (G.) u. Bérard (E.), Albuminoidsubstanzen d. Hühnereiweifses 126.
Corsepius (M.), Füllungsmasse für galvanische Elemente 800*.
Courtonne, Muffelofen 199.
Couturier, Einw. v. Schwefels. a. Pinakon 961.
Craig (G.), Best. d. Kiesels. 192.
Cramer (E.), Beziehung d. Kleidung zur Hautthätigkeit 869.
Crampton (C. A.), Analyse v. Backpulver 498.
Cripps (R. A.), Cajeputöl 127. — Rosmarinöl 127. — Best. d. diastatischen Kraft v. Malzextrakt 324. — Jodabsorption ätherischer Öle 360.
Crismer, Safranin als Erkennungsmittel für Traubenzucker 299.
Crismer (L.), Verbb. v. Hydroxylamin mit Metallchloriden 528.
Cross (C. F.) u. Bevan (E. J.), Acetylierung d. Cellulose 21. — Bestandteile d. Flachsfaser 114. — Acetylierung d. Cellulose 390. — Cellulose u. Alkalien 584. — Wrkg. v. Hypochloriten auf Ammoniumsalze 667. — Konst. d. Cellulose 712. — Bestandteile d. Flachsfaser 758.
Culmann (Ch.), Walfischleim 848.
Cundall (J. T.), Produktion v. Ozon durch Flammen 664.
Curchod (A.) siehe: Levy (S.).
Curtius (Th.) u. Jay (R.), Darst. v. Hydrazin aus Aldehydammoniak 762.
Cusson, siehe: Roos (L.).
Dagger (H. J.), Fabrikation d. Aluminiumlegierungen durch Elektrizität 1016*.
Dahl & Co., Darst. v. Azofarbstoffen aus Sulfoss. d. geschwefelten p-Toluidins 304*.
Damsky (A. W.), Verbrennungswärme v. Naphtarückständen 554.
Dana (E. S.), Bariumsulfat von Perkin's Mühle 278.
Dana (E. S.) u. Wells (H. L.), Beryllonit 337.
Dana (J. D.), Wulfenit v. Sing-Sing 652.
Darapsky (L.), Mitteilungen aus Chile 727.
Darton (N. H.), Trappe d. Newark Schichtensystems 61.
Daubrée, Vorkommen d. Diamants 870.
Davydow (D.), Unters. d. Schin-Seng-Wurzel 920.
Degener (P.), Reinigung d. Rübensäfte mit kohlensaurer Magnesia 232.
Dehérain (P. P.), Erschöpfung d. Bodens durch d. Kultur ohne Dünger 187.
Dehoff (H.), Nitro- u. Chlorderivv. d. β-Methyl-δ-oxychinazolins 907.
Deiss (Ch.), siehe: Deiss (E.).
Deiss (E.) u. Deiss (Ch.), Best. d. wasserfreien Glycerins in käuflichen Glycerinen 1084.
Delacre, Einw. v. Ketonen auf zinkorganische Verbb. 764.
Delépine (S.), Abscheidung v. Cystin durch Fermente 1068.
Delisle (A.), Propionaldehyd und Bernsteins. 387.
Demjanow (N. J.), Hexylenbromid aus d. Diallyl 521.
Demuth (R.) u. Meyer (V.), Einw. von Sauerstoff auf Zinkäthyl 583. — Nitroäthylalkohol 635. — Isomere Carballyle 673. — Best. d. DD. v. Körpern unterhalb ihrer Siedetemperatur 745.
Denaeyer (A.), Analyse d. Peptone 1084.
Denigès (G.), Unterscheidung v. $POCl_3$ u. $PCl_5$ 377. — Neue Reaktion d. Wasserstoffsuperoxyds 1029.
Depaire, Wachholderbranntwein-Unters. 605.
Des Cloizeaux, Mazapilit 342.
Desprez (F.), siehe: Violette (C.).
Deutecom (B.) u. Rothe (F.), Gewinnung v. Schwefelwasserstoff aus Calciumsulfhydratlaugen mit Anw. v. Wasserdampf 365.
Devarda (A.), Proteïngehalt d. Wendenburg'schen Holzmehlfutters 443.
Deventer, siehe: Van Deventer.
Dick (A.), Neue Form d. Mikroskops 616*.
Diehl (W.), Aufbereitung geringhaltiger Manganerze 1065.
Diesing (F.), Darst. eines Glättepulvers 783*.

Dieterich (E.), Charta exploratoria 1010.
Dietze (A.), siehe: Nietzki (R.).
Diller (J. S.), Gediegen Gold in Kalkspat 652.
Ditte (A.), Einw. d. Metalle auf Schwefels. 379. — Einw. d. Schwefels. auf Aluminium 794. — Einw. v. Salpeters. auf Aluminium 930.
Dittmar (W.), Gravimetrische Zus. d. W.'s 569. 570.
Dittrich (J.), Darst. eines goldfarbenen Überzugs auf kleinen Metallgegenständen 301*.
Divers (E.) u. Haga (T.), Oxyamidosulfonate u. deren Umwandlung in Hyponitrite 107.
v. Divis (J. V.), App. zur ununterbrochenen Best. d. spez. Gew. v. Fll. 245.
Dixon (W. A.), Betrachtungen in betreff d. Bildg. d. Kohle u. d. bituminösen Substanzen 553.
Dixon (A. E.), Semithiocarbazide 677. 904. — Ein Phenyläther d. Phenylthiocarbamins. 715. 905.
Dodge (F. D.), Öle aus indischen Gramineen 127.
Döbner (O.), Verbb. d. Benzotrichlorids mit Phenolen 826.
Döbner (O.) u. Förster (A.), Pyrogallolbenzeïn 821.
Döbner (O.) u. Peters (J.), α-γ-Chinolindicarbons. 41. — Carbonss. d. α- u. β-Phenylenpyridinketons 1026.
Doehle, Ein Antagonist d. Milzbrandes 810.
Donath (E.), Reaktion auf Stickstoff in organ. Substanzen 735. — Best. u. Trennung d. Tellurs 876.
Donath (E.) u. Hattensauer (G.), Volumetrische Best. d. Zinks u. Kupfers 731.
Donner (A.), siehe: Lellmann (E.).
Dornblüth (F.), Wasserversorgung und Flufsverunreinigung 868.
Doss (B.), Lamprophyre u. Melaphyre d. Plauenschen Grundes bei Dresden 344.
Dott (D. B.), Best. v. Harnstoff 1032.
Doumer (E.), Brechungsvermögen d. einfachen Salze in Lsgg. 370. — Brechungsvermögen d. Doppelsalze in Lsgg. 508. — Brechungsvermögen v. Salzlsgg. 1017.
Drobroslawin (A.), Beziehungen d. Cholera zu den Wasserverhältnissen in Peterhof 604.
Dubinevič (V.), Ein fünfatomiger Alkohol und ein ungesättigtes Glycerin 15.
Dubois (H.), Caprolakton 672. — γ-Oxycapronamid 709.
Dubourg (E.), siehe: Gayon (U.).
Ducher (L.), Reinigung v. arsenhaltiger Schwefels. u. Salzs. 226.
Ducher (L.), siehe Cazeneuve (P.).
Dürkopf (E.), Belladonnin 274.
Dürkopf (E.) u. Göttsch (H.), Pyridinderivv. aus Propionaldehydammoniak u. Propionaldehyd 764. 1001. — Neues Lutidin 1001.
Düll (G.), s. Kiliani (H.).
Dufet (H.), Krystallographische Notizen 247. 374. — Variabilität d. Krystallform in d. isomorphen Mischungen 338.
Duggan, s. Haycraft.
Dujardin-Beaumetz, Diuretische Wrkg. d. Zuckerarten 409.
v. Dunker (A.), siehe: Märker (M.).
Dunstan (W. R.), Zinkquecksilbercyanid 578.
Dunstan (W. R.) u. Chaston (A. E.), Bestandteile v. Scopola carniolica 440.
Dunstan (W. R.) u. Dymond (T. S.), Wasserstoffsuperoxydbildg. aus A. 1050.
Durin (E.), Einfl. d. Lüftung auf die Gärung 90. 681.
Durin, Materielle Verluste während der Gärung 781.
Duvillier (E.), Neue Darstellungsweise d. Betaïne 819. — Einw. v. Trimethylamin auf Bromisovaleriansäureäther 963. — Einw. v. Äthyljodid auf Amidoss. 963.
Dymond (T. S.), siehe: Dunstan (W. R.).
Dyson (G.), Salicylaldehyd u. Bernsteins. 525.
Dziegielowski (J.), App. zur Best. d. Zuckers in d. Rübe 739.

Eakins (L. G.), Warrenit 279. — Neuer Steinmeteorit 346.
Easterfield (T. H.), Ein einfacher Wasserbadregulator 8. — Wanne für Hofmann's Dampfdichte-Apparat 11.
Ebel (F.), Antimonsaure Salze 377.
Ebermayer (E.), Einfl. d. Waldes u. d. Bestandesdichte auf d. Bodenfeuchtigkeit 456°.
Eckenroth (H.) u. Rückel (J.), Kohlensaurer Diphenylester 764.
Eckhardt (F.), s. Lintner (C. J.).
Edeleano (L.) u. Budishteano, Neue Darstellungsmethode d. ungesättigten aromatischen Säuren 642.
Eder (J. M.), Fortschritte d. Photographie 616°.
Edinger (A.), Pyridin und seine Beziehungen zum Chinolin, Isochinolin u. d. Alkaloiden 906.
Edson (C.), Typhusgift 690.
Edwards (V.), Düngertrockenmittel 921.
Eger (E.), Sulfoss. d. p-Nitranilins u. p-Phenylendiamins 80.
Egermann (J.), Geologische u. mineralogische Notizen 697.
Egleston (T.), Katalog v. Mineralien 704°.
Ehrhardt (R.), siehe: Gattermann (L.).
Eichelbaum (G.), Einw. v. Hydroxylamin auf o-Cyanbenzylcyanid 267.
Eichhoff (P. J.), Aristol 487.

UNIVERSITY

Eichhorn (A.), Best. d. spez. Gew. v. Fll. u. Gasen 245.
Eiloart (A.), Chlorverbb. d. Tolans 1059.
Einhorn (A.), Synthesen v. Alkoholss. in d. Pyridinreihe 484.
Einhorn (A.) u. Marquardt (A.), Rechtscocain 680. 908.
Eisenmann (E.), siehe: Arche (A.).
Ekbom (A.), Einw. d. Jodwasserstoffss. auf 1-5-Nitronaphtalinsulfosäureamid 1000.
Elbs (K.), Homologe d. Anthracens u. Anthrachinons 320. 483.
v. Elk (W.), siehe: v. d. Bonenkamp (A.).
Ellis (G. E. R.), Gasschmelzofen 369.
Ellwood (T. A.), Kalkwasser 434.
Elster (J.) u. Geitel (H.), Ozonbildg. an glühenden Platinflächen 850.
v. Elterlein (A.), Ein neues Tiroler Kalkspatvorkommen 278.
Emeljanow (E. E.), Dimorphismus d. Zinns 577.
Emerling (A.), Beobachtungen bei der Qualitätsprüfung d. Futtermittel 504*.
Emery (W. O.), Tricarballyls. 17. — Konst. d. Succinylchlorids 255.
Emmens (S. H.), Neue Säure aus Pikrins. 503*.
Emmerling u. Loges, Unters. v. Grasarten 775.
Endriss (R.), Geologie d. Randecker Maares u. Schopflocher Riedes 344.
Engel (R.), Einw. v. Natrium auf Vinylbromid 420. — Oxydation d. unterphosphorigen Säure durch wasserstoffhaltiges Palladium 929. — Siehe: Berthelot.
Enke (E.), Alkyloxylquartenylsäureäther 708.
Enoch (C.), siehe: Tafel (J.).
Enrico (Q.), Monomethylresorcinphtaloyls. 822.
Ephraim (J.), Abkömmlinge d. Desoxybenzoins 906.
Erdmann (H.), Färben v. Haaren und Federn 951*.
Erlenmeyer jun. (E.), Darst. d. Benzallävulins. 392.
Ermengem, siehe: Van Ermengem.
Ernesto (G.), Phenetolphtaloyls. 822.
Erwig (E.) u. Königs (W.), Pentacetyllävulose 757.
Escherich, Keimfreiheit d. Milch 806.
Eschweiler (W.), Formaldehyd 582.
v. Esmarch, Desinfektionsapp. 410.
Étard (A.), Gleichzeitige Löslichkeit v. Chlorkalium u. Chlornatrium 155. — Substitution v. Salzen i. gemischten Lsgg. 511.
Étard (A.) und Lebeau (P.), Maßanalytische Best. d. Kupfers 733.
Etti (C.), Chemie d. Gerbss. 118.
Ewald, Rosenbach'sche Reaktion im Harne 814.
Eykman (J. F.), App. zur Best. d. Dampfdichte bei geringem Drucke 6. — Äther. Öl d. Betelblätter 44. — Zur kryoskopischen Molekulargewichtsbest. 206. — Konst. d. Asarons. 271. — Umwandlung v. Allyl- in Propenylbenzolderivv. 901.
Eymard (L.), Saft u. Farbstoff v. Phytolacca 767.

F. (J), Fabrikation v. Schwefels. u. künstl. Düngestoffen 227.
Fahlberg (C. J.), Remsen u. das Saccharin 159.
Faktor (E.), Antiseptische u. physiolog. Wrkg. d. Kieselfluorammoniums 806.
Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co., Diamidotriphenylmethanderivv. 901*. — Darst. grüner Nitrosofarbstoffe 904*. — Darst. v. Formyl-p-amidophenoläthern 868*. — Darst. v. Jodverbb. d. Thymols u. β-Naphtols 868*. — Darst. v. Diäthylsulfonmethyläthylmethan 868*. — Darst. v. Wolle direkt schwarzfärbenden Azofarbstoffen 416*. — Darst. v. Diamidodiphenylenoxyd 416*. — Darst. gelb- bis rotbrauner Azofarbstoffe aus Chrysoidin 455*. 456*. — Darst. Wolle direkt schwarz färbender Azofarbstoffe 502*. — Darst. v. schwefelhaltigen Derivv. d. o-Diamine 502*. — Darst. neuer basischer Farbstoffe 503*. — Darst. wasserlöslicher, indulinartiger Farbstoffe 558*. — Darst. v. Diamidoditoluylenoxyd 701*. — Darst. v. Alizarinblaumonosulfos. aus d. Anthrachinon-α-disulfos. 702*. — Darst. eines geschwefelten p-Toluidins 782*. — Darst. blauschwarzer indulinartiger Farbstoffe aus Safraninen 782*. — Darst. neuer Tanninverbb. u. Verwendung ders. für Druckereizwecke 951*. — Darst. gelber bis orangeroter u. brauner, die Baumwolle direkt färbender Azofarbstoffe 952*. — Darst. v. Benzenyl-o-amidothiophenol 1015*. — Darst. v. gelb- bis rotbraun u. violett färbenden, direkt ziehenden Azofarbstoffen 1016*.
Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning, Darst. v. Campheraldehyd 68*. — Imidverb. d. Fluoresceïnchlorids 301*. — Darst. v. Farbstoffen aus Fluoresceïnchlorid 304*. — Darst. gelber und brauner Farbstoffe 304*. — Darst. v. Rhodamin 304*. — Darst. grüner u. blaugrüner Farbstoffe 416*. — Darst. v. Ketoketonen 502*. — Darst. v. Flavecein 503*. — Darst. violetter Farbstoffe d. Safraningruppe 503*. — Darst. grüner Farbstoffe 702*. — Darst. grüner u. blaugrüner Farbstoffe 702*. — Isolierung eines Farbstoffes d. Idulinreihe 782*. — Darst. v. wasserlöslichen Farbstoffen 952*.
Farrington (Th.), Mischungen v. Äthylalkohol u. W. 960.

Fasnacht (A. E.) u. Lindsey (C. R.), Bleiacetat 933.
Faworsky (A. E.), Pseudobutylen 311.
Fawsitt (Ch. A.), Fixation des atmosphärischen Stickstoffes 548.
Fayod (V.), Wahre Struktur d. lebendigen Protoplasmas 593.
Feist (F.), Valeraldehyd u. Brenzweins. 422.
Feldmann (M.), siehe: Zelinsky (N.).
Feletti (R.), siehe: Grassi (B.).
Fell (A. G.), Darst. einer neuen, weifsen Bleifarbe (Bleisubsulfit) 616*.
Fermi (C.), Leim u. Fibrin lösende u. diastatische Fermente d. Mikroorganismen 587.
Fernbach (A.), Best. d. Verzuckerung 429.
Fessenden (R.), Elektrizität bei chem. Arbeiten 201.
Fessenden (R. A.), Mafsanalytische Best. d. Kupfers 926.
Feuerlein (C.), siehe: Norddeutsche Wollkämmerei u. Kammgarnspinnerei.
Filsinger (F.), Chem. Unters. v. Kakaoerzeugnissen 130. — Glyceringehalt in Rohglycerinen 548. — Verfälschung v. Kakaofabrikaten 1073.
Fischer (E.) und Hirschberger (J.), Mannose IV. 257.
Fischer (E.), Synthese d. Mannose u. Lävulose 640. — Synthese d. Traubenzuckers 757. — Reduktion d. Säuren d. Zuckergruppe 855.
Fischer (F.), Der heutige Stand d. Gasfeuerungsfrage 225.
Fischer (O.) u. Hepp (E.), p-Nitrosodiphenyl-m-phenylendiamin 427. — Oxydation d. Orthophenylendiamins 903. — Indulingruppe 996. — Induline 1023.
Fischer (P.), siehe: Thiem (C.).
Fittig (R.), Laktonss., Laktone u. ungesättigte Säuren 383. — Önanthol u. Bernsteins. 423. — Benzaldehyd u. Bernsteins. 423. — Einw. v. Natrium u. Natriumäthylat auf d. Ester v. Laktonss. u. auf d. Laktone 635. — Einw. v. Ammoniak auf d. Laktone 672.
Fittig (R.) u. Levy (S.), Terpenylsäureäthylester 671.
Fjord (N. J.), Fütterungsverss. mit Milchkühen 504°.
Flechsig (E.), siehe: Weiske (H.).
Fleischer (M.), Moorboden als landwirtschaftl. Kulturmedium 185. — Düngung auf Grund d. Bodenanalyse 772. — Kalidüngung auf Moorboden 772.
Fleischmann (W.), Berechnung d. Fettgehaltes 447.
Fleifsner (F.), siehe: Lippmann (E.).
Flemmer (J.), Peptische Wrkg. d. Magensaftes beim Neugeborenen u. Fötus 600.
Fletcher (L.), Percylith, Caracolit u. ein Bleioxychlorid 383. — Meteorsteinfall zu Chartres 346. — Meteorite in d. Wüste Atacama 346. — Britische Mineralogie 704°.
Flimm (W.), Synthese v. Indigo aus Monobromacetanilid 393.
Florain (L.), Speichel u. physiologische Eigenschaften d. Rhodankaliums 172.
Flückiger (F. A.), Curare 650. — Die weifse Seifenwurzel 919.
Fock (A.), Krystallographische Unterss. 210. — Krystallochemische Unterss. 252.
Fock (A.) u. Klüfs (K.), Thioschwefels. Salze 211. 246. 664.
Foehr, Anwend. des Flufsspates in d. Metallurgie 778.
Förster (A.), siehe: Döbner (O.).
Förster (O.), App. zum Trocknen v. Futtermitteln 223. — Lackmoid 811. — Best. d. Stickstoffes in Chilesalpeter 924. — App. zur Erhaltung konstanter Konsentration v. Salzlsgg. etc. 1043.
Fogh (J.), Bleinatriumhyposulfite 795. — Bildg. v. Bleihyposulfit 795. — Zers. d. Bleihyposulfites 795. — Einw. v. Natriumhyposulfit auf Silbersalze 852.
Fokker (A. P.), Bakterienvernichtende Eigenschaften d. Milch 330. — Milchsäureferment 537.
de Forcrand, Darst. u. Bildungswärme des Natriumerythrats 956. — Einw. v. Erythrit auf alkalische Alkoholate 987.
Formánek (J.), Uranylchromat 852.
Forster, Einw. gesättigter Kochsalzlsgg. auf pathogene Bakterien 49.
Foth (G.), Einführung d. Reinzuchthefe in d. Preßhefefabrikation 233. — Konservierung gegorener Getränke durch Elektrizität 490.
v. Foullon (H.), Prehnit v. Floitenthal 59.
Fouqué (F.), Meteorite v. Beuste 348.
Fouquet (M.), Einw. v. Blaus. auf Kalomel 435.
Foutin (W. M.), Bakteriologische Unterss. v. Hagel 810.
Fowler (G. J.) u. Grant (J.), Einfl. verschiedener Oxyde auf d. Zers. v. Kaliumchlorat 665. 929.
Fox (H.), Gneifsgesteine v. Lizard 697.
Fox (J. J.), siehe: Frankland (P. F.).
Fränkel (C.), siehe: Brieger (L.).
Fränkel (C.) u. Piefke (C.), Leistungen d. Sandfiltration 720.
Fränkel (J.), Acetaldehyd u. Bernsteins. 385.
Frank (A.), Künstl. Seiden 557.
Frank (B.), Pilzsymbiose d. Leguminosen 166.
Franke, Müller, Thiel (M.) u. Herberger, Trocknung d. Rübenschnitzel u. Apparat v. Büttner & Meyer 560°.
Frankel (L. K.), siehe: Smith (E. F.).
Frankland (P. F.) u. Fox (J. J.), Reine Gärung v. Mannit u. Glycerin 803.
Frankland (P. F.) u. Frankland (G. C.),

Nitrifikationsprozefs u. sein spez. Ferment 774.
Frankland (P. F.) u. Hambly (F. J.), Zus. d. Milch d. Seelöwen 597.
Fredericq (L.), Gerinnung v. Eiweifs durch Hitze 592. 909.
French (W.), Darst. v. Normal-Ferrisalzlsgg. ohne Titrierung 140.
Fresenius (R.), Trennung d. Baryts vom Strontian 1012.
Fresenius (R.) u. Hintz (E.), Analyse v. Chromeisen 1014.
Freund (M.), Hydrastin 646.
Freund (M.) u. Herrmann (P.), Neues Hexylamin 468.
Freund (M.) u. Rosenberg (A.), Hydrastin 646.
Friedeberg (O.), Glycerinbest. in vergorenen Getränken 898.
Friedel (C.), Einw. v. Isobutylchlorid auf Benzol bei Ggw. v. Aluminiumchlorid 316. — Camphers. 318. — Molekulargröfse d. Aluminiumchlorids 418. — Eine Lagerstätte v. Diamant u. Saphir 695.
Friedheim (C.), Trennungsmethode für Vanadins. u. Wolframs. 783.
Friedreich (A.), siehe: Smolka (A.).
Friedrichs, siehe: Greiner.
Frolda (A.), Rübenunters. 449.
Fromme (C.), Maximum d. galvanischen Polarisation v. Platinelektroden in Schwefels. 70.
Fryer (A. F.), Krystallinischer Dampfkesselabsatz 1084.
Fuchs (F.), App. zur fraktionierten Destillation im Vakuum 1044.
Fuess (R.), Orientierungsvorrichtung zum Schneiden u. Schleifen v. Mineralien 691.
Fuhrmann (A.), Mittlere Reaktionsgeschwindigkeiten 207.

Gabriel (S.), γ-Amidobutters. 254. — Umlagerung d. Allylharnstoffe in isomere Basen 258. — Einfl. d. Dämpfens auf d. Nährwert d. Lupinen 1067.
Gabriel (S.) u. Heymann (Ph.), Darst. d. Anhydrobasen v. Amidomercaptanen d. Fettreihe 468.
Gabriel (S.) u. Sauer (W. E.), Propylamin 389.
Gaens (F.), Schiefspulver 559*.
Gaffard, Nachw. einer Fälschung von Citronens. mit Weins. 414.
Galewsky (P.), Einw. d. Ammoniaks auf Di- u. Trihalogensubstitutionsprodd. d. Kohlenwasserstoffe 962.
Gans (R.), Best. v. Weinstein, Weins. u. Äpfels. 859.
Garzino (L.), Unterss. über m-Dichlor- u. m-Dibromphenol 820. — Unterss. über Chlordibrom- u. Bromdichlorphenol u. über ihre Umwandlung in Chinone 821.
Gasch (R.), Best. d. Ferrocyanverbb. in d. Nebenprodd. d. Gasfabrikation 294.
Gattermann (L.), Diazoverbb. 999.
Gattermann (L.), Ehrhardt (R.) u. Maisch (H.), Ketonsynthese bei Phenoläthern 995.
Gattermann (L.) u. Haufsknecht (W.), Ersatz d. Amidogruppe durch Rhodan 762.
Gattermann (L.) u. Rossolymo (A.), Modifikation der Harnstoffchloridsynthese 944.
Gautier (H.), App. zur fraktionierten Destillation im Vakuum 8.
Gautier (H.) u. Charpy (G.), Zustand d. Jodes in Lsgg. 461.
Gautrelet, siehe: Choay.
Gawalowski (A.), Sänkcylinder 6. — Milchpulver 131. — Volumetrische Best. d. Schwefels. 292. — Creolinum purissimum Pearsoni 436. — Neue Reaktionen für Wasserstoffsuperoxydlsgg. 730.
Gayon (U.) u. Dubourg (E.), Alkohol. Gärung d. Invertzuckers 1002.
Gaze (R.), Berberin u. Hydroberberin 800.
Geigy (J. R. & Co.), Darst. eines blauvioletten Farbstoffes durch Einw. v. salpetersaurem Nitrosodimethylanilin auf Gallamins. 455*. — Darst. beizenfärbender Triphenylmethanfarbstoffe 558*.
Geisenheimer (G.), Darst. v. Iridiumdioxyd 960. — Iridiumphosphorchlorid 1019.
Geisenheimer (G.) u. Leteur (F.), Neue Krystallform d. Chlorammoniums 794.
Geisler (C.), siehe: Claus (A.).
Geifsler (E.), Sublimat in Verbandstoffen u. Seife 919.
Geitel (H.), siehe: Elster (J.).
Geldmacher (M.), Verwitterung d. Porphyre 725.
Genieser (A.), Best. d. spez. Gew. v. Sirup 451.
Genth (F. A.), Beiträge zur Mineralogie 279. 280. — Jarosit aus Utah 281. — Lansfordit, ein neues Mineral 612.
Genth (F. A.) u. Penfield (S. L.), Lansfordit, Nesquehonit u. Pseudomorphosen v. Nesquehonit nach Lansfordit 613.
Gentil (L.), siehe: Malbot (H.).
Genvresse, Carbacetessigester 1029.
Georgesco, Einw. v. Schwefels. auf Tribromphenol 648.
Geppert (J.), Lehre v. d. Antisepticis 557. — Desinfizierende Mittel u. Methoden 911.
Gerber (P.), Neue Antipyretica 971.
Gernez (D.), Einw. v. Äpfels. auf Natriummolybdat 17. — Rotationsvermögen d. Verbb. v. Äpfels. mit d. Molybdaten v. Lithium u. Magnesium 755.
Gesellschaft für Chem. Industrie, Darst. v. Dimethyl-α-amidonaphtol 701*. — Darst. d. Carbonss. d. Metaamidophenols u. seiner Alkylderivv. 784*. —

Darst. eines blauen Farbstoffes aus salzsaurem Nitrosodimethylanilin 1015*.
Gessard (C.), Chromogene Funktionen d. Bacillus pyocyanicus 686.
Geyer (J.), Phenylhydrazinzuckerprobe 856.
Gibbs (W.) u. Hare (H. A.), Wirk. verwandter chem. Verbb. auf d. tierischen Organismus 180.
Giesel (F.), Cocaïnreaktionen 352. — Methyleocaïn 718. — Siehe: Liebermann (C.).
Gilbert (J. H.), Ergebnisse zwölfjährigen ununterbrochenen Kartoffelbaues auf d. Versuchsfeldern zu Rothamsted 492. — Siehe: Lawes (J. B.).
Gilpin, Geologie d. Kap Breton-Insel 698.
Ginsberg (J.), Apiol 586.
Gintl (W.), Petroleumraffinerie 128.
Girard (A.), Rotationsvermögen d. Matezits u. d. Matesodambose 424.
Giraud, siehe: Roos (L.).
Glaser (E.), Best. v. Eisenoxyd u. Thonerde in Phosphaten 296.
Glaser (F. C.), Reinigung v. Seifenunterlaugen zur Gewinnung v. Glycerin 782*.
Glatzel (E.), Darst. v. Schwefelkies 607.
Gley (E.), Lokalanästhesierende Wirk. d. d. Onabains u. d. Strophantins Arnaud's 688.
Glücksmann (C.), Oxydation v. Ketonen mittels Kaliumpermanganat in alkalisch. Lsg. 104.
Gnezda (J.), Cyanreaktion d. Eiweifskörper 1030.
Godchaux (E.), siehe: Michaelis (A.).
Goessmann (C. A.), Eine Analyse d. weifsen Sojabohne 133. — Fütterungsverss. mit Milchkühen 504°.
Göttig (Ch.), Verb. d. Chlorcalciums mit normalem Propylalkohol 466.
Göttsch (H.), siehe: Dürkopf (E.).
Goldammer (A.), Reinigen v. Flaschen 434. — Kupferhaltiges Sodawasser 435. — Prüfung d. Bittersalzes 444. — Verdrängung d. Weins. durch Kohlens. 467.
Goldberg (G.), Isophtalendiamidoxim 267.
Goldenring (A.), Derivv. d. Trimethylendiamins 998.
Goldmann (F.), Aristol 648.
Goldschmidt (H.), Oxime 268.
Goldschmidt (H.) und Meifsler (A.), Konstitutionsbest. tautomerer Verbb. 579.
Goldschmidt (H.) u. Rosell (Y.), Oxyazo- u. Amidoazoverbb. 718.
Goldschmidt (V.), Best. d. Winkels zweier Zonenebenen 504°. — Projektion auf eine andere als die normale Fläche 616°.
Goldstein (M. J.), Kapillare Eigenschaften v. Lsgg. 511. — Steighöhen d. Lsgg. in Kapillarröhren 889.
Gonnard (F.), Krystalle, welche sich auf d. Knochen menschlicher Leichname gebildet haben 283.
Gooch (F. A.) und Browning (P. E.), Best. v. Jod in Haloidsalzen 812.
Gorboff (A.) u. Kessler (A.), Einw. v. Jodoform, Methylenjodid u. Jod auf Natriumisobutylat 796.
Gore (G.), Zers. d. Chlorwassers durch d. Licht 97. — Molekularkonst. isomerer Lsgg. 206. — Empfindliche Probe auf gewisse Unreinheiten im Quecksilber 445.
Gorgeu (A.), Einw. v. Wasserstoffsuperoxyd auf Manganoxyde 851. — Psilomelan u. Wad 873. — Einw. v. Wasserstoffsuperoxyd auf Manganoxyde 959. — Einw. v. Wasserstoffsuperoxyd auf d. Sauerstoffverbb. des Mn 1018.
Gorodecki (H.), Einfl. d. Hämoglobins auf Sekretion u. Zus. d. Galle 399.
Gorsky (G.), Einfl. d. Lithiumcarbonates auf d. Stickstoff-Stoffwechsel 603.
Gottlieb (R.), Eisenausscheidung durch d. Harn 770.
Graubau (L.), Gew. v. Aluminium 96*.
Gräbe (C.), Euxanthongruppe 36.
Gräff (F. F.), Mineralien d. Drusenräume in d. Buntsandsteinen v. Waldshut 53.
Graftian (J.), Verss. über d. Veränderung d. zerschnittenen Rüben 1040°.
Grandis (V.), Einfl. d. Muskelarbeit, d. Hungers u. d. Temperatur auf d. Entwickelung d. Kohlens. 1069.
Grant (J.) u. Cohen (J. B.), Best. d. Alkalien in Ggw. v. Sulfiten 543.
Grant (J.), siehe: Fowler (G. J.).
Granville (G.), Caffeïntrijodid 828.
Grassi (B.) u. Feletti (R.), Parasiten d. Malaria 810.
Gréhant (N.), Physiologische Unterss. über Cyanwasserstoff 181. 404.
Greiff (F.), Kohlenoxydvergiftung b. Teerdestillation 868.
Greim (G.), Ätzfiguren am Diopsid und Spodumen 608.
Greiner u. Friedrichs, Verbesserung an Absorptionsgefäfsen für Gasanalysenapparate 975.
Gretel (A.), Konservierung v. Grünfutter mittels Schwefelkohlenstoff 504°.
Griffiths (A. B.), Chemische Behandlung v. Kryptogamenkrankheiten 91. — Neues Ptomaïn: Bakterium Allii 686. — Ptomaïne im Harne bei Infektionskrankheiten 689.
Grillo (W.) u. Schröder (M.), Extraktion v. Fetten u. Ölen mittels schwefliger Säure 703*.
Grimaldi (S.), Nonylmethylphenylhydrazon 1023.
Grimaux (E.) u. Cloez (Ch.), Derivv. d. Erythrits 708.
Grimbert (L.), Unters. verschiedener zuckerhaltiger Dattelextrakte 112.
Grimbert u. Barré, Niederschlag, wel-

cher sich beim Lösen v. Kupfersulfat in gewöhnlichem W. bildet 932.
Grimbert (L.), siehe: Jungfleisch (E.).
Griner, Hydrogenierung d. Akrobins 813.
Grittner (A.), Best. v. Mineralölen in d. fetten Ölen 1033.
Groddeck (G.), Hydroxylamin und seine Verwendung in d. Therapie d. Hautkrankheiten 687.
Gröger (M.), Neue Gasbrenner für Laboratoriumszwecke 147.
Groenewold (E.), Aloïn, Barbados-, Curaçao- u. Natalaloë 649.
Gröper (E.), Lehre der Fettresorption 177.
Groos (A.), Verbb. d. Pyridins mit Quecksilbersalzen 648.
Grofs (Th.), Chemische Verss. über den Schwefel 88.
Grofse (F.E.), Irisierende Fenstergläser 64*.
Grosclaude, Anw. d. Hochofenschlacken zur Cementfabrikation 1016*.
Grosjean (L.), siehe: Jorissen (A.).
Grubenmann (U.), Gesteine d. sedimentären Mulde v. Airolo 697.
Grünau, s. Chemische Fabrik.
Grüner (E.), Entphosphorung des Eisens 280.
Grünhagen (H.), Einw. v. Methylenchlorid auf p- u. o-Toluidin 966.
Grüning (W.), Liquor Ferri albuminati 489.
Grünwald (A.), Neues Element 630. — Kayser u. meine mathematische Spektralanalyse 891.
v. Gümbel (W.), Kohlenstamm d. Pilsener Mulde 61.
Guenez (E.), Mafsanalytische Best. d. Tannins 816.
Guenez u. Meslans, Einw. v. Silberfluorid auf Chloral 756.
Günther (H.K.), Abkömmlinge d. p-Cyanbenzylchlorids 967.
Günther (T.), Vorrichtung zum automatischen Nachfüllen beim Filtrieren 869.
Güntz (E.), Düngungsverss. auf leichten Sandparzellen 456*. — Düngungsverss. auf schwerem Boden 456*. — Wert d. Phosphors. d. Thomasschlackenmehles 771.
Guignard (L.), Lokalisation d. Blaus. liefernden Substanzen in d. Mandeln u. im Kirschlorbeer 768. — Verteilung d. Blaus. liefernden Substanzen im Kirschlorbeer u. d. Mandeln 912.
Guillot, Best. d. Sublimatverbandstoffe 1079.
Guinochet (E.), Eine mit d. Carballyls. isomere Säure 156. — Carballylate 311. — Dibromcarballyls. 638.
Guntz (A.), siehe: Bichat (E.).
Gustavson (G. G.), Ursachen d. i. Ggw. v. Chlor- u. Bromaluminium vor sich gehenden synthetischen Reaktionen 518. — Einw. v. Chlor auf Trimethylen 521.
Guthrie (F.), Best. der Fettss. im Türkischrotöl 447.
Guthzeit (M.), Synthesen mittels Dicarboxylglutarsäureesters 710.
Guttmann (P.), Quantitative Zuckerbest. im Harn mittels Gärung 355.
Guye (Ph.), siehe: Chabrié (C.)
Guye (Ph. A.), Molekulare Konst. d. Körper beim kritischen Punkte 657. — Einfl. d. chemischen Konst. d. C-Verbb. auf d. Drehungsvermögen 985.

Haag (F.), Anordnung d. Massenpunkte in d. Flächen regulärer Krystalle 704*.
Haas (B.), Bildg. v. schwefliger Säure bei d. Gärung 499.
Haas (H.), Trennung v. Titan u. Zinn 732. — Siehe: Hilger (A.).
Habermann (J.), Darst. v. völlig reinem Schwefelwasserstoff 82. — Darst. von reinem Wasserstoff 86. — Schwefelwasserstoffapp. 245.
Hadfield (R. A.), Einfl. d. Siliciums auf d. Eigenschaften d. Stahls 230.
Hafner (A.), Derivv. d. p-Nitrobenzylchlorids 586.
Hafner (R.), Einw. v. Brom auf p-Toluidin 30.
Haga (T.), siehe: Divers (E.).
Hagelberg (L.), Schwefelcyan- u. Selencyanverbb. 934.
Hague (A.), Einfl. d. Zusatzes v. Seifenlsgg. auf Geysirquellen 345.
Hake (C. N.), Boraxsee in Californien 277.
Haldane (J. S.) u. Pembrey (M. S.), Best. v. Feuchtigkeit u. Kohlens. in d. Luft 835.
Haller (A.), Bornylphenylurethan 480. — Camphorate d. Borneols 801.
Haller (A.) u. Minguin, Darst. d. Hydroxycamphocarbons. 679.
Hamberg (A.), Krystallisiertes Blei 332. — Flinkit 337.
Hambly (F. J.), siehe: Frankland (P. F.).
Hambly (E. J.), siehe: Thorpe (T. E.).
Hamburger (H. J.), Permeabilität d. roten Blutkörperchen im Zusammenhange mit d. isotonischen Koeffizienten 829.
Hamel-Roos, siehe: Van Hamel-Roos.
Hamilton (R.), Reinigung v. Fluorwasserstoffs. für die Analyse v. Silikaten 135.
Hand (A.), Zur Metamerienfrage bei Abkömmlingen d. Benzols 964.
Hansen (E. Ch.), Bakteriologische Unters. d. W. u. d. Luft für Brauereizwecke 452. — Hefereinzucht 842. — Saccharomyces 910.
Hantzsch (A.), Umwandlung v. Derivv. d. Pentamethylens in solche d. Benzols

Pyridins u. Thiophens 22. — Spaltungsprodd. d. Chloranils. 23.
Hantzsch (A.) u. Werner (A.), Räumliche Anordnung d. Atome in stickstoffhaltigen Molekülen 870.
Harden (A.), β-Nitroso-α-naphtylamin 427.
Harder (H.), Frauenburger Mumme 843.
Hare (H. A.), siehe: Gibbs (W.).
Harker (A.), Eruptivgesteine d. Umgegend v. Sarn 698.
Harnack (E.), Darst. u. Eigenschaften aschefreien Albumins 125. — Schwefelgehalt d. aschefreien Albumins 395.
de la Harpe (Ch.), siehe: Reverdin (F.).
Hartmann (A.), Einw. v. Phosgen auf o-Diamine 966.
Harvey (S.), Chromatprobe auf Blei in W. 836.
Hatch (F. H.), Kugelgranit v. Mullaghdery 698. — Hornblende-Hypersthen-Peridotit 700.
Hattensaur (G.), Molinia coerulea 768. — Siehe: Donath (E.).
Hauff (J.), Konservierung gerbstoffhaltiger Extrakte 559*. — Verfahren, mittels Kresotins. Häute u. Felle v. Kalk zu befreien 708*.
Hauser (G.), siehe: v. Rad (A.).
Hausmann (J.), Nitrobenzyl 678.
Haufsknecht (W.), siehe: Gattermann (L.).
Hautefeuille (P.) u. Perry (A.), Natriumberyllsilikate 668.
Hawkins (E. N.), siehe: Hawkins (J. D.).
Hawkins (J. D.), Mennige v. Leadville 883.
Hawkins (J. D.) u. Hawkins (E. N.), Plattnerit v. Idaho 835.
Haycraft (J. B.), Gerinnung v. Proteïnstoffen 909.
Haycraft u. Duggan, Gerinnung v. Eiweifs etc. durch Hitze 275.
Hazard (J.), Sektion Olbernhau-Purschenstein 654.
Hebenstreit (P.), Sulfosäurecyamide 478.
Hébert (A.), Neuer Bestandteil u. Analyse des Strohes 1020.
Hecht (O.), Propylsenföl u. neue Thioharnstoffe 584.
Hecht (W.), Conrad (M.) u. Brückner (C.), Best. v. Affinitätskoëffizienten 1046.
Heckel (E.), Umwandlung einiger Alkaloide in d. Samenkörnern während d. Keimung 429.
Hector (D. S.), Derivv. v. Thioharnstoffen 644.
Heddle (M. F.), Zeolithe v. Rye Water 286. — Mineralien d. Treshinish-Inseln 286. — Gyrolith in Indien 286. — Mineralogische Notizen 286. — Krystallform d. Gyroliths 287. — Identität v. Bruiachit u. Flufsspat 287. — Fundorte für Linarit, Caledonit u. Epistilbit 287.
Heiden (E.), Stallmistverss. 456°.
Heilmann (E.), Xylolphtalid 27.
Heinrich, Ranzigkeit des Fettes in den käuflichen Futterstoffen 775.
Heinz (R.), Verwendbarkeit v. Phenylhydrazinderivv. als Fiebermittel 488.
Heinzelmann, Verwendung v. gipshaltigem W. zum Einquellen d. Gerste 560°.
Heinzelmann (G.), Weifsbierreinzuchthefe 1036.
Held (A.), Neue Derivv. des Acetylcyanessigsäureesters 101. — Verfälschung v. Weinessig 1073.
Heller (J.), Moschuspilz 49.
Hempel (A.), Alkyl-o-phenylendiamine 761.
Henderson (G. G.) u. Campbell (J. M.), Wirk. v. Chromoxychlorid auf Nitrobenzol 585. 758.
Hendrixson (W. S.), siehe: Hill (H. B.).
Hengst (Ch. F.), Rauch und flammloses Schiefspulver 559*.
Henius, siehe: Wahl.
Henrard (J.), siehe Jorissen (A.).
Henrivaux, siehe: Appert.
Henry (L.), Glykolsäurenitril 898.
Henschen (S. E.), Konträre Wirk. der Fiebermittel 93.
Hepp (E.), siehe: Fischer (O.).
Heppe (G.), Nachweisung v. künstl. Bittermandelöl in echtem Bittermandelöl 879.
Herberger, siehe: Franke.
Hermann (C.), siehe: Paal (C.).
Herrmann (P.), siehe: Freund (M.).
Hersey (C.), Gediegen Arsen v. Colorado 653.
Herter (E.), u. Popoff, Verdaulichkeit v. Rind- u. Fischfleisch 175.
Hertzog (A. C.), Vorrichtung zur Entleerung von Gasentwicklungsapparaten 627.
Hers (F. J.), Verdünnungstabellen für d. Praxis 489.
Herzberg (W.), Papierprüfung u. Praxis 952°.
Hersfeld (A.), Beziehungen d. Atmung d. Rüben zu den Zuckerverlusten in d. Mieten 780. — Best. d. Zuckergehaltes d. Handelsware 880. — Bild. d. sogen. reduzierenden Substanzen im Zucker 1034. — Atmung d. Rübe 1066.
Herzig (J.) und Zeisel (S.), Bindungswechsel bei Phenolen 116.
Hess (Ph.), Unters. d. Sprengstoffe auf ihre chem. Stabilität 363.
Hesse (O.), Papaver Rhöas 651.
Hencke (C.), p-Amidodiphenylamin 474.
Heumann (K.) u. Rey (H.), Farbstoffe aus d. Gruppe d. Benseïne 30.
Heufs (E.), Vorkommen d. Milchsäure im menschlichen Harn 596.
Heycock (C. T.) und Neville (F. H.),

Molekulargewicht d. Metalle in Legg. 894. 1017.
Heymann (Ph.), siehe: Gabriel (S.).
Hibsch (J. E.), Doleritstock und Vorkommen von Blei- und Silbererzen bei Rongstock 62.
Hidden (E. W.), Wasserunterss. 727.
Hidden (W. E.) u. Mackintosh (J. B.), Einige Yttrium u. Thorium enthaltende Mineralien v. Llano County 281. — Eudialyt aus Arkansas 283. — Sulfohalit 337. — Auerlith 337.
Hilger (A.) u. Brande (F.), Taxin 680.
Hilger (A.) u. Buchner (O.), Bestandteile d. isländischen Mooses 675.
Hilger (A.) u. Haas (H.), Trennung u. Best. v. Zinn u. Titan 669.
Hill (H. B.) und Hendrixson (W. S.), Konst. d. Methylbrenzschleims. 675.
Hill (H. B.) u. Jackson (L. L.), Chlorbrenzschleimss. 674. 856.
Hill (J. R.), Entzündungspunkt d. Schwefels 706.
Hillebrand (W. F.), Zus. d. Uraninits 336.
Hinsberg (O.), Piaselenole u. Piazthiole 28.
Hinz (E.), siehe: Fresenius (R.).
Hintze (C.), Topas aus Südwestafrika 56.
Hirsch (Ph.), β-Brompropylamin 858.
Hirschberger, Infektiosität der Milch tuberkuloser Kühe 689.
Hirschberger (J.), siehe: Fischer (E.).
Hirschl (J. A.), Phenylhydrazinzuckerprobe 836.
Hirschsohn (E.), Unterscheidung des reinen Chininsulfates von gewöhnlichem Handelschininsulfat 446. — Exalgin und seine Unterscheidung von Antifebrin u. Phenacetin 649. — Der wirksame Bestandteil d. Insektenpulvers 972.
Hirschwald (J.), Verhalten d. Kiesels. und ihrer Verbb. im Phosphorsalzglase 925.
Hitchcock (R.), Wirk. des Lichtes auf Silberchlorid 97. — Eikonogen, verglichen mit Pyrogallol 454.
Hjelt (E.), Allyläthylbernsteinss. 16. — Xylylensulfide 28. — Graue Modifikation d. Zinns 932.
Hobbs (W. H.), Verwachsung von Allanit (Orthit) u. Epidot in Gesteinen 288.
Hochheim (P.), Amidoxime 939.
Hodgkinson (W. R.), Entzündungspunkt v. Schwefel 706.
Högland (A.), siehe: Pettersson (O.).
Hörmann (A.), siehe: Paal (C.).
Hoff, siehe: Van't Hoff.
Hoffmann (F. A.), Erkennung u. Best. d. freien Salzs. im Magensaft 729.
Hoffmeister (W.), Cellulose und ihre Formen 112.
v. Hofmann (A. W.), Dissociationsvers. 895.
v. Hofmann (A. W.), Krämer (G.) u. Löwenherz (L.), Denaturierung des Spiritus durch Zusatz v. Holzgeist und Pyridin 233. — Denaturierung d. Spiritus 886.
Hofmeister (F.), Resorption u. Assimilation d. Nährstoffe 884.
Holde, Best. des Säuregehaltes v. Ölen 868. — Nachweis v. Harzöl in Fetten u. Mineralölen 882. — Säuregehalt pflanzlicher Öle 1068.
Holdermann (E.), Vorkommen v. Nitraten im Schnellessig 289.
Holfert (J.), Kawa 436. — Bakteriotene u. Pyoktene 1063.
Holland (Th. H.), Feldspatkrystalle aus d. Basalten d. Insel Mull 285.
Holmes (W. M.), Galmei 484.
Holst (G.), siehe: Otto (R.).
Holverscheit (R.), Best. d. Vanadins u. Trennung d. Vanadins v. Phosphors. 977.
Holz (M.), Nachweis d. Typhusbacillen 685.
Homeyer (F. J.), Gärungshemmende Wirk. d. Kieselfluor- u. Borfluorwasserstoffs. 324.
Hooper (D.), Tannin im indischen und Ceylonthee 413.
Hoope (J.), Best. v. Kobalt und Nickel 1029.
Hopkins (W. P.), siehe: Bailey (G. H.).
Hoppe (G.), siehe: Hoppe (L.).
Hoppe (L.) und Hoppe (G.), Füllungsmaterial für galvanische Elemente 95°.
Hoppe-Seyler (F.), Myohämatin 890. — Oxydationen im Blute 833.
Horn (F. M.), Analysen v. Schuhwichse 950.
Hornberger (R.), Mineralstoffgehalt und Düngerwert d. Becherhülle d. Buche 182.
v. Horváth (G.), Amerikanische Reben und ihre Widerstandsfähigkeit gegen d. Phylloxera 560°.
Houllevigne (L.), Elektrolyse eines Salzgemenges in wss. Lsg. 817.
Hovey (E. O.), Trappvorkommnisse d. Umgegend von East Haven und Branford 61.
Hübener, Oxydation d. Graphits 822.
Hüfner (G.), Dissociation d. Oxyhämoglobins 596.
Hughes (F.), siehe: Meldola (R.).
Hughes (T. M. M.), Beekit 334.
Hugounenq (L.), Bildg. von gechlorten Benzolen 27. — Chlorierung d. Phenols 390. — Chlornitroanisole 965.
Hullemann (T.), Orthoameisensäureäther 466.
Humphrys (N. H.), Reinigung d. Leuchtgases 556.

Hundrieser (R.), Bildg. v. Invertsucker in Frucht- und anderen Sirupen 652.
Hundt (Ch.), siehe: Ladenburg, (A.).
Hurter (F.), Verdichtung v. Chlorwasserstoffgas 228.

Igelström (L. J.), Anthochroit u. Pleonektit 337. — Mineralien v. d. Sjö Gruben 653. — Arseniopleït 872. — Barytfeldspate d. Mangangruben Sjögrufvan 872.
Ihl (A.), Einw. d. Phenole auf Honig 390. — Tieröl u. Lignin 446. — Tabaksaft u. Holzsubstanz 446. — Pyridinbasen u. Holzsubstanz 734. — Farbenreaktionen d. Kohlenstoffverbb. 735. — Pyrrol, ein empfindliches Reagens für eine Gruppe ätherischer Öle 836.
Ilosvay (L.), Ggw. d. salpetrigen Säure in d. Luft 82.
Ilosvay de N. Ilosva (L.), Chemische Unterss. 153.
Immendorff (H.), Carotin im Pflanzenkörper u. Farbstoff d. Chlorophyllkernes 163.
Inoko (Y.), siehe: Takahashi (D.).
Isbert u. Venator, Unters. v. Milch 604.
Isler (M.), siehe: Lunge (G.).
Istrati, Einw. d. rauchenden Salpeters. auf Hexachlorbenzol 643. — Umwandlung von p- in m-Dichlorbenzol 648.
Itallie, siehe: Van Itallie.

Jackson (L. L), siehe: Hill (H. B.).
Jackson (C. L.) u. Moore (G. D.), Wrkg. v. Natriummalonsäureester auf Tribromtrinitrobenzol 675. — Wrkg. v. Natriumacetessigester auf Tribromdinitrobenzol 935.
Jackson (C. L.), siehe: Palmer (A. W.).
Jackson (C. L.) u. Robinson (W. S.), Einw. v. Natriummalonsäureester auf Tribromdinitrobenzol 470.
Jackson (L. L.), siehe: Hill (H. B.).
Jacobson (P.) u. Schenke (V.), Einw. v. Schwefelkohlenstoff auf einige Azoverbb. u. Hydrazone 265.
Jaehne (O.), Phosphorigsaure Alkylverbb. 961.
Jaffé (M.), Urethan im alkoholischen Extrakt d. normalen Harns 832.
de Jager (L.), Wrkg. d. ungeformten Fermente 681.
Jahn (H.), Beziehungen zwischen thermischer Energie u. Stromenergie galvanischer Elemente 660.
Jahoda (R.), o-Nitrobenzylsulfid 587.
Jannetaz (E.), Wernerit 342.
Japp (F. R.) u. Klingemann (F.), $\alpha$-$\beta$-Dibenzoylstyrol u. Konst. d. Lepidens 19. — Reduktion v. $\alpha$-Diketonen 715.
Japp (F. R.) u. Turner (A. E.), Verbb. v. Phenanthrachinon mit Metallsalzen 121.
Japp (F. R.) u. Wadsworth (G. H.), p-Desylphenil 1055.
Jaquet (A.), Blutfarbstoff 830.
Jassoy (A.), Peucedanin 765. — Ostruthin 766.
Jay (R.), siehe: Curtius (Th.).
Jean (F.), Optische Analyse zum Nachweis v. Verfälschungen 948.
Jensch (E.), Eisengehalt d. Rohzinks 231.
Jensen (E.), Krystallographische Kenntnis organischer Verbb. 214.
Jeremjeff (P.), Mineralien d. Ländereien d. Orenburgischen Kosaken u. Baschkiren 694.
Jerosch (G.), Desinfizierende Wrkgg. v. Höllensteinlsgg. 805.
Jessen (F.), Wrkg. d. Saccharins 602.
Jesser (J.), Rübenextraktionsmethode 449. — Gärungsprodd. d. Raffinose 451.
Jettmar (J.), Stickstoffdüngung d. Zuckerrübe 504.
Joannis (A.), Verbb. v. Kalium u. Natrium mit Ammoniak 155. — Bildungswärme d. Kalium- u. Natriumammoniums 210.
Jörgensen (A.), Behandlung d. Würze mittels d. Zentrifuge 844.
Jörgensen (S. M.), Konst. d. Kobaltbasen 1052. — Metalldiaminverbb. 1053.
Johnson (A. E.), Kolorimetrische Methode d. Best. v. Nitraten im Trinkw. 349.
Johnstone (A.), Nachweis v. Zinn in Mineralien 297. — Nachweis von Silber in Blei 298. — Nachweis von Eisen in organischen Geweben 351.
Jolin (S.), Absorptionsverhältnisse verschiedener Hämoglobine 17. — Alkaliausscheidung d. Fleischfresser 770.
Jolles (A.), Analyse einer Hektrographenmasse 888. — Jodzahl d. Harne 970.
Jolles (M.), Ätiologie d. Influenza 690.
Jolles (M. u. A.), Gutachten über ein mineral. W. v. Arad 683.
Jones (R.), Best. v. Eisenoxyd u. Thonerde in Phosphaten 730.
Jorissen (A.) u. Henrard (J.), Nachweis v. fremden Fetten in d. Butter 816. — Nachweis fremder Fette in d. Butter 980.
Jouanne (G.), Gasbereitung nach Dinsmore 555.
Judd (J. W.), Umwandlung v. Plagioklas in Skapolith 285. — Chem. Veränderung unter grofsem Drucke 1075.
Jumeau (P. L.), Verfälschungen d. Pfefferpulvers 134.
Jungfleisch (E.), Campherss. 906.
Jungfleisch (E.) u. Grimbert (L.), Analyse d. Zuckerarten 353.
Jurisch (K. W.), Ausnützungsgrad d. Gase 515.

Juvalta (N.), Darst. v. chlorierten, bromierten und jodierten Phtalss. 702.*

Kadakis (Ph. M.), Einw. d. Leuchtgases auf d. Lebensthätigkeit d. Mikroorganismen 806.
Kaiser (J.), Diphenylderivv. 862.
v. Kalitsch, siehe: Ramann (E.).
Kalle & Co., Darst. roter, basischer Farbstoffe, genannt Rosindustrie 784.*
Kammeyer (E.), Sterilisation v. Catgut 978.
Karamsin (P. J.), Ein auf d. Wertigkeit gegründetes System d. Metalle 509.
Karlinski (J.), Typhusbacillen in typhösen Dejektionen 48.
Kassner (G.), Darst. v. Ferricyankalium 212. — Nutzbarmachung d. Sauerstoffs d. Luft 225. — Wasserunterss. 409. — Drei neue Bleiverbb. 577. — Oxyde d. Bleies 794. — Maßanalytische Best. d. roten Blutlaugensalzes 813. — Nutzbarmachung d. Sauerstoffs d. Luft 842.
Kastner, Infektiosität d. Fleisches perlsüchtiger Rinder 688.
Kaufmann (d'Alfort), Diastatisches Ferment der Leber 596.
Kayser (H.), Grünwald's mathematische Spektralanalyse 206. 891.
Kayser (W.), siehe: Reissert (A.).
Kegel (O.), siehe: Zincke (Th.).
Kehrmann (F.), Einw. v. Alkalien und Ammoniak auf halogensubstituierte Chinone 24. 115. — Derivv. d. symmetrischen Dinitroresorcins 116. — Isomerie d. Monohalogenthymochinone 259. — Substitutionsvorgänge 518. — Azofarbstoffe, welche d. Chinongruppe enthalten 550. — Beziehungen zwischen Färbungen u. chem. Konst. 896. — Chinonimide u. Amidochinone 901. — Zur Richtigstellung 995.
Kehrmann (F.) u. Tiesler (W.), Einige Derivv. d. m-Dichlorchinons 115. — Einw. v. salzs. Hydroxylamin auf Paradioxy-p-chinone 390.
Keiser (E. H.), Synthese d. Fumars. 855.
Keller, Einfl. d. Massage auf d. Stoffwechsel 175.
Keller (H. F.), Symmetrisches Tetrabromdiacetyl 382. — Siehe: Smith (E. F.).
Kellner (O.), Fischdünger 182. — Geschälter Reis 1071.
Kellner (O.), Mori (Y.) u. Nagaoka (M.), Invertierende Fermente 909.
Kemp (J. F.), Porphyrische Gesteine im nordwestlichen New-Jersey 60.
Kempff (K.), Einw. des Benzylamins auf d. Methylenchlorid 712.
Kernauth (C.), Wertbest. d. Kaffeesurrogate 605.
Kerry (R.), Zers. d. Eiweifses durch d. Bacillen d. malignen Ödems 682.
Kessler (A.), siehe: Gorboff (A.).
Keutgen (C. H.), Einw. v. Schwefel auf Glxcerin 528.
Keutmann (L.), Antibakterikon 436.
Kiby (W.), β-Methylpyridylketon 944.
Kikuchi (Y.), Eruption d. Baldaisan in Nordjapan 345.
Kiliani (H.) u. Düll (G.), Darst. von Lävulosecarbons. 673.
Kingzett (C. T.), Wasserstoffsuperoxyd 574.
Kinzel (W.), Best. d. Pyridinbasen in Salmiakgeiste 946.
Kipping (F. S.), Wirk. v. Phosphorsäureanhydrid auf Stearins. 670. — Einw. v. Phosphorsäureanhydrid auf Fettss. 961.
Kipping (F. S.) u. Perkin jun., (W. H.), Wirk. wasserentziehender Stoffe auf α-ω-Diacetylpentan 99. — Wirk. redux. Mittel auf α-ω-Diacetylpentan 100. — Phenylhexamethylenderivv. 114. 901. — Wirk. wasserentziehender Mittel auf αω-Diacetylpentan. Synthese v. Methyläthylhexamethylen 521. — αω-Diacetyl-αω-diäthylpentan 522.
Kirchner (M.), Unterss. üb. d. Entstehung d. Kurzsichtigkeit 412.
Kissling (R.), Unters. v. Petroleumbenzinen 948. — Natriumcarbonat 989.
Kitasato (S.), Tetanusbacillus 432. — Indolreaktion d. Typhusbacillen 432. — Wachstum d. Rauschbrandbacillus 684. — Sporenbild. d. Milzbrandbacillen 685.
Kitasato (S.) u. Weyl (Th.), Anaëroben 684.
Kitschelt (M.), siehe: Bamberger (E.).
Kiwull, Verss. m. Solvinpräparaten 603.
Klason (P.), Darst. v. Chlorgas in den chem. Laboratorien 571.
Kleber (C.), siehe: Stohmann (F.).
Klein (G.), Einige Bakterienbefunde bei Leicheninfektion 49.
Klein (J.), Milchfettbest. 357.
Kleinstück (O.), Best. d. spez. Gew. fester Körper 628. — Vorrichtungen zum selbstthätigen Nachfüllen beim Filtrieren 1042.
Klement (C.), Artesische Brunnen von Willebroeck 727.
Klemperer (G.), Eiweifsumsatz beim hungernden Menschen 403.
Klimenko (E.), Äthylenmilchs. a. Fleischextrakten 254.
Klimenko (E. F.) u. Buchstab, Einw. v. Phosphorpentachlorid auf Citronens. u. Aconits. 527.
Klimenko (E.) u. Pekatoros (G.), Photochemische Zers. d. Chlorw. 570.
Klingemann (F.), Mengen des bei der Verbrenn. organ., N-haltiger Substanzen mit Cu-Oxyd entstehenden Stickoxyds 291. — Siehe: Japp (F. R.).
Klinger (A.), siehe: Bujard (A.).

Klinger (H.) u. Zuurdeeg (J.), Trinitroazoxy- u. Trinitroazobenzole 530.
Klobb, Verbb. d. Ammoniaks mit Permanganaten 959.
v. Klobukow (N.), Kryoskopisches Verhalten d. wss. Lsgg. d. aus Formaldehyd erhaltenen synthetischen Zuckerarten 516. — Einfl. v. Kapillaritäts- u. Diffusionsvorgängen auf d. Lösungsenergie v. Fll. 789. — Nachweis geringer Mengen Arsen 976.
Klüfs (K.), siehe: Fock (A.).
Kluge u. Co., siehe: Rödiger (W.).
Knieriem (W.), Nutzungswert verschied. käufl. Kraftfuttermittel 504°.
Knöfler, App. zur Best. d. Wassergeh. v. Holzstoff 202.
Knöfler (O.), Neuer Extraktionsapp. 624. — Porzellanschalen für quantitative Analyse 625.
Knöfler (O.) u. Ledderboge (H.), Darst. v. Aluminium u. Magnesium 302*.
Kobert, Spermin 94.
Kobert (R.), Neues Fiebermittel 487.
Koch (H.), Einw. v. Chloressigsäureäthyläther auf Benzenylamidoxim 271.
Koch (M.), Olivinglimmerfels 290.
Köchlin (R.), Phosgenit 610.
König (A.), Theorie u. Geschichte d. fünfgliedrigen Kohlenstoffringe 894. — Berechnung d. Abstandes v. Kohlenstoffatomen bei einfacher u. doppelter Bindung 788.
König (G. A.), Mineralien aus Franklin, New-Jersey 337. — Mazapilit 337.
König (J.), Unters. d. Abwässer 604.
König (K.), α-Oxynaphtoësmonosulfosäure 764.
König (M.), Prakt. Düngungsverss. durch d. Landwirt 984°.
Königs (W.), siehe: Erwig (E.).
Kohl (F. G.), Kalksalze u. Kiesels. in d. Pflanze 396.
Kohn (Ch. A.), Eine mit d. Chinin isomere Base 274. — Nachweis v. Glycerin 739.
Koller (Th.), Bleichen mittels Wasserstoffsuperoxyd 240.
Kondakow (J.), Chlorierung u. Bromierung d. Äthylenkohlenwasserstoffe 14. — Einw. gasförmiger Chlorwasserstoffs. auf Dimethylallen 311. — Amylen aus tertiärem Amyljodid 520.
de Koninck (L.), Jodadditionszahl und deren Benutzung bei d. Feststellung v. Verfälschung d. Schmalzes 448. — S.: Muter (J.).
Konowalow (M. J.), Nonaphten 426. 585.
Konther (F.), Extraktionsapparat 8.
Kosmann (B.), Bedeutung d. Hydratw. in der Zus. d. Braunkohle 62.
v. Kostanecki (E.), Einige Azofarbstoffe d. Naphtoresorcins 263.
Kostytscheff (P.), Die russ. Schwarzerden 184.
Kottmayer (G.), Ablesevorrichtung für Büretten 1076.
Kowalewsky (N.), Verhalten d. Milch zum Guajakharz 735.
Kowalkowsky (C. P.), Verbesserung d. Mehles 870.
Krämer (G.), siehe: v. Hofmann (A. W.).
Krämer (G.) u. Spilker (A.), Cumaron im Steinkohlenteer 392. — Synthese d. Chrysens 395.
Kräncker (J.), Isobutylparakonsäureäthylester 670.
Krafft, Einfluss v. Sauerstoffinhalationen auf d. Stickstoffprodd. im Harn 174.
Krajevič (K. D.), Spannkraft v. Wasserdämpfen 305.
Krannhals (E.), Elektrische Leitungsfähigkeit einiger Lsgg. bei Temperaturen zwischen 18 u. 100° 889.
Krapivin (S.) u. Zelinsky (N.), DD. d. Äthylisocyanursäureesters 527.
Krasiltschik (J.), Brütschrank 8.
Kraus, Verss. im Hopfenversuchsgarten zu Spalt 1888 952°.
Kraus (F.), Alkaleszenz d. Blutes 595.
Krause (A. H.), siehe: Mabery (Ch. F.).
v. Krause (H.), Stickstoffverlust beim Faulen stickstoffhaltiger organ. Subst. 1065.
Krause (M. A.) u. Lewandowski (J.), Schmiermittel 703*.
Kreibohm (R.), Vorkommen pathogener Mikroorganismen im Mundsekret 806.
v. Kristoffowitsch (P.), Pyrogranit 883.
Kröber (Th.), Derivv. d. o- u. p-Tolubenzylamins 938.
Krüger (F.), Arterielles und venöses Blut verschiedener Gefäßbezirke 829.
Krüfs (G.), Zerlegung d. technisch. Nickels 302*.
Krüfs (G.) u. Mohrat (H.), Unterss. über d. Beryllium 794.
Kruse (J. M.), Blauen v. Zucker in Krystallen 415*.
Kübler, Brauchbarkeit d. „Filtres sans pression“ 720.
Kühling (O.), Darst. u. Verhalten einiger Abkömmlinge d. Pyrrolidons 757.
Kühn (B.) u. Landau (N.), β-Dinaphtylharnstoffchlorid 764.
Kühn (M.), Zus. d. Milch frisch- u. altmelkender Kühe 414. — Zuckerbest. in d. Milch 446. — Unters. einer Kartoffelschlempe 494. — Best. d. Trockensubstanz-, resp. d. Fettgehaltes d. Milch 494.
Kühne (W.) u. Chittenden (R. H.), Neurokeratin 881.
Künkler (A.), Mineralmaschinenöle 362.
Kueny (L.), Benzoësäureester d. Kohle-

hydrate, d. Glykosamins u. einiger Glykoside 826.
Küster (F.), siehe: Zincke (Th.).
v. Kuhlberg (A.), siehe: Bischoff (C. A).
Kuhlisch (P.), Chem. Zus. d. Apfel- und Birnenweine 842. — Rohrzuckergehalt d. Apfelmoste 842.
Kupferschläger, Reinigung d. arsenhaltigen Schwefels. 376.
Kur (E.), Neue Chrombeize für Baumwollenstoffe 239.
Kurilow (W.), Einw. v. Wasserstoffsuperoxyd auf d. Hydrate d. Oxyde d. Kadmiums, Zinks u. Magnesiums 420.
Kurloff (M. G.) u. Wagner (K. E.), Einw. d. menschlichen Magensaftes auf krankheitserregende Keime 806.
Kurnakow (N. S.), Kobalto-Molybdänverbb. 420.
Kusserow (R.), Zwei beim Erhitzen d. m-Hydrobenzoës. mit Zinnchlorür entstehende Säuren 860.
Kwasnik (W.), Calciumplumbat u. seine Verwertung z. Aschenbest. 795.
Kym (O.), Aromatische Harnstoffchloride 678.

Lachowicz (B.), Saure Restenergie anorganischer Salze 574.
Lacroix (A.), Michellevit 337. — Augitgneifse u. Wernerit (Skapolith) führende Gesteine 340. — Andalusit u. Sillimanit 340. — Materialien zur Mineralogie Frankreichs 653. — Gipszwillinge auf Kesselstein 653. — Neuer französischer Fundort d. Bertrandit 653. — Leucitgesteine in Kleinasien 700. — Riebeckit 873. — Cipoline u. Werneritgesteine v. Ariège 874.
Lacroix (A.) u. Baret (Ch.), Mineralien aus d. Departement Loire inferieure 654.
Ladenburg (A.) u. Hundt (Ch.), Darst. optisch aktiver Tropas. u. optisch aktiver Atropine 1055.
v. Laer (H.), Schleimige Gärungen 237.
Laer, siehe: Van Laer.
Lässig (H.), Entnahme v. Milchproben 362.
Lafar (F.), Weine Mährens 235. — Zuckertechnische Notizen v. d. Pariser Weltausstellung 740°.
Lajoux (H.), Milch gesunder u. kranker Kühe 360. — Milch v. gesunden, kastrierten u. kranken Kühen 596.
Landau (N.), siehe: Kühn (B.).
Landrin (E.), siehe: Moissan (H.).
Landsberg (M.), Ätherisches Öl v. Daucus Carota 486.
Landshoff, siehe: Chemische Fabrik Grünau.
Landström (E.), Eisennickelkies 694.
Langbeck (H. W.), Gewinnung v. Wollfett 1087.
Langbein (H.), siehe: Stohmann (F.).
Lange (G.), Lignin 820. — Best. d. Cellulose 837.
Langhans (Th.), Glykogen in pathologischen Neubildgg. 917.
Langkopf (O.), Phenacetinprüfung 734. — Best. d. Milchfettes 981.
Lapicque (L.), siehe: Chabrié (C.).
László (E.), Best. d. Extraktes im Weine 839.
Latschenberger (J.), Theorie d. Essiggerinnung 169. — Wirkungsweise d. Gerinnungsfermente 912.
Latschinow (A. A.), Tiliacin 429.
Lauer (W. E.), Abkömmlinge d. Propylamins 899. — Siehe: Gabriel (S.).
Lauri (A. P.), Legierungen v. Blei, Zinn, Zink u. Kadmium 89.
Lavenir (A.), Martit 339.
Lawes (J. B.) u. Gilbert (J. H.), Vers. über Ensilage in England. 223. — Fixierung d. freien Stickstoffs 922.
Lazarus (A.), Konservierung d. Milch 1072.
Lea, A. S., Natürl. u. künstl. Verdauung 1069.
Lea (C.), Geschwärztes Silberchlorid 57.
Lebeau (P.), Best. v. Jod neben Brom u. Chlor 812. — Siehe: Etard (A.).
Lebel (J. A.), Triäthylbenzylammonium u. Benzyltriäthylammonium 762.
Le Blanc (M.), Dissociationstheorie 267.
Lecco (T.), Unters. d. Himbeersaftes 737.
Lechartier (G.), Veraschung vegetabilischer Substanzen 298. 734.
Le Chatelier (H.), Elektrischer Widerstand des Eisens u. seiner Legierungen 576.
Lecoq de Boisbaudran, Neue fluorezierende Körper 305. — Isomorphe Mischungen d. Kupfer- u. Nickelsulfats 375. — Bemerkungen zu einer Arbeit v. W. Crookes über seltene Erden 412. — Neue Fluoreszenzerscheinungen 509.
Ledderboge (H.), siehe: Knöfler (O.).
Ledebur (A.), Einfl. eines Siliciumgehaltes auf schmiedbares Eisen 229.
Lefèvre (C.), Einw. v. Kalium- u. Natriumarseniaten auf d. Oxyde d. Magnesiumreihe 667.
Leffmann (H.) u. Beam (W.), Anw. d. Zentrifugalmaschine im Laboratorium 624.
Lehmann (E.), Sibirische Cedernüsse u. ihre Bestandteile 1070.
Lehmann (K. B.), Saccharinfrage 602.
Lehmann (K. B.) u. Mori, Giftigkeit u. Entgiften v. Radensamen 924.
Lehmann (O.), Wandern d. Ionen bei geschmolzenem und festem Jodsilber 71. — Fliefsende Krystalle 75. — Elektrolyse zwischen Lagg. 204. — Zwillingsbildg. bei

Chlorbarium 212. — Elektrolytische Krystallisation u. Dimorphie v. Blei 213.
Lehner (F.), Gewinnung v. Lab u. Pepsin 131.
Leipziger Anilinfarbenfabrik Beyer & Kegel, Darst. d. Disulfo-, resp. Dicarbonss. d. Diamidoazobenzidine u. Diamidoazotolylene 701*.
Lellmann (E.) u. Donner (A.), Phen-α-phenylpazoxin 475. — Konst. d. aus 1-3-4- Toluylendiamin u. Bromacetophenon entstehenden Chinoxaline 475.
Lellmann (E.), u. Müller (W. O.), γ-Coniceïn, Conyrin u. inaktives Coniin 765.
Lengfeld (F.), siehe: Bamberger (E.).
Lenoble (E.), Reduktion v. Silbernitrat durch Bittermandelöl 918.
Lenz (W.), Zur Unterscheidung d. Jutefaser v. Lein-Hanffaser 975.
Leone (F.), Bemerkungen zu d. Notiz v. L. de Blasi u. G. R. Travali: „Reduktionsvermögen d. Mikroorganismen 1063."
— Reduktion d. Nitrate d. Keime 1063.
— Nitrifikation u. Denitrifikation in der Ackererde 1063.
Leonhardt (A. u. Co.), Darst. v. Farbstoffen aus p-Nitrotoluolsulfos. 416*. — Darst. v. m-Amidophenolen 455*. — Darst. v. schwarzen Farbstoffen 951*.
Leoni (H.), Phenylparakonsäureäthylester 637.
Lepetit (R.), Einw. v. Jodstickstoff auf einige Verbb. 1021. — Mit Dichromat zu färbende Azofarbstoffe 1036.
Lépine (R.), Zuckerzersetzendes Ferment im Chylus 914.
Leplay (H.), Verhalten d. Kalkes u. d. Alkalien zu d. Zuckerarten 108.
Le Roy (G. A.), Nachweis v. freiem Chlor in d. Salzs. 190.
Lescoeur (H.), Unterss. über d. Dissociation v. Salzhydraten u. analogen Verbb. 303. 788.
Lespieau, R., Nitrierung d. Propylbenzols 964.
Leteur, (F.), siehe: Geisenheimer (G.).
Leuckart (R.), Darst. aromatischer Merkaptane 758. — Einw. v. Ammoniumformiat auf Ketone 902. — Synthesen mittels Phenylcyanat 904.
Le Verrier (U.), Riebeckit 872.
Levoir (L. C.), Gekühlte Flammen 444.
Levy (H.), Verhalten einiger Tiophenderivv. im tierischen Stoffwechsel 1070.
Levy (S.), Einw. v. Ammoniak u. Äthylendiamin auf Tetrachlordiacetyl 15. — Siehe: Fittig (R.).
Levy (S.) u. Curchod (A.), Symmetrisches Tetrachloraceton 19.
Lewandowsky (J.), siehe: Krause (M. A.).
Lewkowitsch (J.), Odorisierung v. Wasserglas 1034. — Benedikt's Acetylzahl 1081.
Leybold (W.), Technische Gasanalyse 1011. 1078.
Lezé, Best. d. Fettes in d. Milch 881.
Liebermann (C.), Isozimmts. 479. 678.
Liebermann (C.) u. Bergami (O.), Truxen u. Truxonderivv. 588.
Liebermann (C.) u. Giesel (F.), Ein Nebenprod. d. technischen Cocainsynthese 681. 908.
Liebermann (L.), Metaphosphors. im Nucleïn d. Hefe 1028. — Unters. von Gummi arabicum u. Gummi Senegal 1080. — Nachw. gesundheitsschädlicher. mineralogischer Verunreinigungen im Weine 1083.
Liebert (E.), Darst. v. Nitroglycerin 1040*. — Erregungsfl. für galvanische Elemente 301*.
Liebmann (L.), Benzaldehyd u. Brenzweins. 525.
v. Limbeck (R.), Art d. Giftwrkg. d. chlorsauren Salze 915.
Limpricht (H.), Verhalten d. Anilins zu d. Substitutionsprodd. d. Oxybenzoësäuren 29. — Hydrazobenzoldisulfos. 964.
Lindet (L.), Einw. v. Kalk auf Raffinose 886. — Raffinose 899.
Linder (S. E.) u. Picton (H.), Hydrosulfide 932.
Lindner (P.), Hefezellen als Amöbennahrung 45. — Entwickelung u. praktische Bedeutung d. Hefeforschung 89. 325. 430.
Lindsey (C. R.), siehe Fasnacht (A. E.).
Lindström (G.), Hyalotekit 695.
Linebarger (C. E.), siehe Long (J. H.).
v. Lingelsheim, Milzbrand 1004.
Link (A.) u. Voswinkel (A.), Sublimatverbandstoffe 972.
Linossier (G.) u. Roux (G.), Morphologie u. Biologie d. Soorpilzes 46. — Alkoholische Gärung 1002.
Lintner (C. J.) u. Eckhardt (F.), Diastase 326.
Lintner jun. (C. J.), Einw. v. Diastase auf unverkleisterte Stärke 500. 887.
Lippitsch (K.), Krystallographische Unters. einiger organischer Substanzen 14.
Lippmann (E.) u. Fleissner (F.), Derivv. d. o-Oxychinolins 123. — Oxychinolinsulfos. 124.
Lister, Quecksilberzinkcyanidgaze 94.
Liverato (P. E.), Wrkg. d. Phenacetins auf d. Stoffwechsel d. gesunden Menschen 489.
Liversidge (A.), Silberhaltige u. sonstige Mineralien v. Neu-Süd-Wales 607.
Ljubavin (N. N.), Gefrieren kolloidaler Lsgg. 515.

Lloyd (E. J.), Osmotischer Druck 150. — Abnorme Milch 491. 869.
Lobach (W.), Rotationsdispersion in Eisen, Kobalt u. Nickel 953.
Lobry de Bruyn (C. A.), Unterss. über holländische Butter 605.
Lochtin (P.), Türkischrotöl 846.
Loczka (J.), Chem. Analyse einiger Gegenstände aus d. Bronze-Zeitalter in Ungarn 465.
Lodter (W.), siehe: Bamberger (E.).
Löffler (F.), Färben d. Mikroorganismen 140. — Entstehung d. Diphtherie 691.
Löffler, siehe: Wichert.
Lösekann (G.), siehe Schwartz (Y.).
v. Löseke (A.), Verfahren zur Darst. v. künstl. Meerschaum 1040.
Loew (O.), Bildg. v. Ozon bei rascher Verbrennung 376. — Darst. eines sehr wirks. Platinmohrs 577. — Katalytische Bildg. v. Ammoniak aus Nitraten 790. — Bildg. flüchtiger Fettss. aus Dextrose 900.
Löwe (O.), Darst. wohlschmeckenden W.'s durch Destillation 951*.
Löwenherz (L.), siehe: Hofmann (A. W.).
Löwit (M.), Blutgerinnung u. Thrombose 913.
Loges, siehe: Emmerling.
Lohmann (P.), Erzeugung d. Kohlens. in d. Mineralwasserfabriken 892.
Long (J. H.) u. Linebarger (C. E.), Unters. v. Fuselöl 988.
Loof (G.), Arsenreaktionen 1078. — Prüfung v. Acid. carbol. liquef. 1080. — Best. d. Morphins im Opium 1082.
Lorenz (R.), Verb. d. Glutins mit Metaphosphors. 1028.
Losanitsch (S. M.), Bromanil 712.
Loschmidt (J.), Stereochemische Studien 787.
Lossen (W.), Formeln zur Berechnung d. Molekularvolume organischer Verbb. 73.
Lovén (J. M.), Aconits. aus Acetylendicarbons. 215.
Lovibond (J. W.), Neue Methoden zur Analyse d. Farben 540.
Lubelski, Kultur u. Fälschungen d. Thees 413.
Lucas (L.), Höchste Hydrüre v. Anthracen u. Phenanthren 39.
Lucion (M.), siehe: Spring (W.).
Lübbert (A.), Sozojodol 50. 329. — Wirkungsweise d. Mikroorganismen auf d. Tierkörper 1004.
Luedecke (A.), Glauberitkrystalle 277.
Luedecke (O.), Quecksilberoxychlorid 213. — Krystallform d. Chelidonins 221.
Luedeking (C.), Einw. elektrischer Entladungen auf Jod 211.
Lüderitz (C.), Einw. d. Kaffeeinfuses auf d. Bakterien 47.
Lürmann, Produktionspreis d. Roheisens Ilseder Hütte 1016°.
Lüttke (J.), Prüfung d. Phenacetins 496. — Phenacetinfrage 815.
Lützen (J.), Enzymologie 681.
Lunge (G.), Schwefelregeneration 226. — Nachw. v. kleinen Mengen v. salpetriger Säure 227. — Fällung v. Thonerde u. Eisenoxyd mit Ammoniak 295. — Wertbest. d. Chlorkalks, Braunsteins u. Chamäleons auf gasvolumetrischem Wege 364. — Pariser Weltausstellung (Salss.) 365. — Pariser Weltausstellung (Ammoniaksoda) 365. — Pariser Weltausstellung (Verschiedenes) 366. — Denaturierung d. Spiritus 550. 1036. — Pariser Weltausstellung (Seifen, Kerzen, fette Öle etc. 556. — Zur gasvolumetrischen Analyse durch Wasserstoffsuperoxyd 731. — Gasvolumeter 745. — Reduktion nitroser Schwefels. durch Koks 883. — Analyse d. Natriumaluminates 926. — Darst. v. Gasreduktionsröhren im fertigen Zustande 973.
Lunge (G.) u. Isler (M.), Neue Best. d. spez. Gewichte v. Schwefelss. verschiedener Konzentration 705.
Lusini, siehe: Bufalini (G.).
Lux (F.), die neue Gaswage, Modell CE 202.
Lwow (M.), Bemerkung 15.
Lyte (F. M.), Gefahr durch d. Benutzung d. Naturgases 554.

Mabery (Ch. F.) u. Krause (A. H.), Einw. v. aromatischen Aminen auf Brompropiols. u. d. substituierten Acrylss. 254.
Mabery (Ch. F.) u. Smith (A. W.), Schwefelverbb. im rohen Petroleum 253.
Macadam (J.), Mineralanalysen 284.
Macarthur (J. S.), Goldextraktion 885.
Mac Cay (L. W.), Trennung d. Kupfers v. Arsen 926.
Macchiati (L.), Farbstoffe d. Zapfen v. Abies excelsa 164.
Mac Culloch (N.), Maßanalytische Best. v. Brom 141.
Macfadyen (A.), siehe: Brunton (T. L.).
Macfarlane (W. W.) u. Clarkson (Ph. S.), Wrkg. v. Chlor auf Hämatoxylin 865.
Mach (E.) u. Portele (K.), Gehalt an stickstoffhaltigen Substanzen in Trauben aus d. Anstaltsgute in St. Michele 236.
Machnoff (S. D.), Durchgang v. Bakterien durch die Haut beim Einreiben 810.
Mac Kellar (W. G.), Lsg. zum Titrieren d. Weldonschlammes 297.
Mackintosh (J. B.), Natürliche Eisensulfate aus Chile 336. — Einige Fehlerquellen in Vergleichsanalysen 350. — Siehe: Hidden (W. E.).

Mac Munn (C. A.), Urohämatoporphyrin u. Urobilin 400. — Myohämatin 830.
Macroberts (G.), Fabrikation v. Sprenggelatine 888.
Mac Sweeney, Regenerativpuddelofen für natürliches Gas 504°.
Mäckler (H.), siehe: Nietzki (R.).
Märcker (M.), Düngungsverss. 181.
Maercker, Verss. über d. Anbauwert verschiedener Getreidespielarten 504°.
Märcker (M.) u. v. Dunker (A.), Anbauverss. mit verschiedenen Zuckerrübenspielarten 616°. 952°.
Magnanini (G.), Absorptionsspektrum d. Nitrosylchlorides 456°. — Emissionsspektrum d. Ammoniaks 456°. — Elektromotorische Kraft desselben Metalles in verschiedenen Elektrolyten 1045.
Maierl (F.), Arsengehalt d. rohen Salzs. 434.
Maisch (H.), siehe: Gattermann (L.).
Makuc, Destilliertes Blei 780.
Malachowsky, siehe: Röhmann.
Malbot (H.), Darst. v. Caprylchlorid 421. — Entstehung v. Propylenjodid 635.
Malbot (H.) u. Gentil (L.), Einw. v. Zinkchlorid auf Isobutylalkohol 635.
Malfatti (H.), Physiologische Albuminurie 174.
Mallard (E.), Sellait 340. — Siliciummangan 341. — Legierungen v. Eisen u. Chrom 381. — Lussatit 873.
Mangin (L.), Einfl. organischer Säuren auf d. normalen Gasaustausch d. Pflanzen 168. — Intercellularsubstanz 593.
Mann (C.), Best. eines Chlorgehaltes in Rhodanalkalien 614.
Maquenne, Hyponitrite 85. — Neuer Zucker mit aromatischem Kerne 112. — Unterss. über d. Perseït 157. — β-Inosit 315. — Darst. v. Isodulcit 382. — Reduktion v. schwefliger Säure durch niedere Säuren d. Phosphors 850.
Maquenne u. Tanret (Ch.), Neuer Inosit 425.
Maragliano (E.), Antipyretische Wrkg. d. Pyrodins u. Acetylphenylhydrazins 488.
Marcano (V.), Metallurgie v. Venezuela vor Columbus 884.
Marckwald (W.), Chinolinringbildg. 944.
Mariani (G.), Kupfer im Parmesankäse 721.
Marinca (N.), Einw. v. Säuren auf Dimethylisopropenylcarbinol 520. — Siehe: Chupotsky (A.).
Marix (P.), siehe: Notkin (N.).
Markownikoff, Derivv. d. Heptamethylens 711.
Markownikow (W. W.), Tetrilendicarbonss. 424.
Marpmann, Sauerstoff u. Ozon in d. Therapie u. ihre Bereitung in d. Apotheke 687. — Konservierende Eigenschaften v. Boroglycin, Boroglycinlauge u. Boroglycinkonservesalz 1071.
Marquardt (A.), siehe: Einhorn (A.).
Marsh (J. E.), Campherss. 219. — Wrkg. v. Säuren auf Lackmus 291.
Marshall (T. R.) u. Perkin jun. (W. H.), Methyläthylpentamethylen 99. 750.
Martens (A.), Entwurf zu einer Schmieröl-Probiermaschine 952°.
Martin (S.) u. Williams (D.), Einfl. d. Galle auf d. Verdauung d. Stärke 401.
Martini (L.), Bedrucken v. Porzellan u. dergleichen 302*.
v. Marxow (E. F.), Darst. monochromatischen Lichtes 306.
Masing (E.), Krystallwachstum durch Dialyse u. Elektrolyse 152.
Mason (W. P.), Manganwässer v. Excelsior Springs 727.
Massol (G.), Kaliummalonate u. Oxalate 897.
Massute (F.), Bestandteile v. Quassia amara L. u. Pikraena excelsa Linds 866.
Mathieu-Plessy (E.), Geschmolzenes Ammoniumnitrat 978.
Mattei (E.), Beitrag z. praktischen Hygiene 129.
Matthey (E.), Gold- u. Platinlegierungen 669.
Matthes (P.), α-β-Dinaphtylamin 272.
Mauro (F.), Ammoniumfluoroxymolybdate 1019.
Maxim (H. St.), Carburieren v. Gas 1040*.
Maxwell (W.), Löslichkeit d. Bestandteile v. Samen in Lsgg. v. Ptyalin, Pepsin u. Trypsin 400. — Zuckerbildende unlösliche Kohlehydrate in Samen 766. — Siehe: Schulze (E.).
Mayer (F.), Neue Darstellungsweise d. Äthylsulfos. 897.
Mazzara (G.), Konst. v. Thymol- u. Cymolderivv. 1021.
Mehrtens, Deutsches Thomasflufseisen u. seine Verwendung zu Baukonstruktionen 1016°.
Meissl (E.), Terpentinöl als Branntweindenaturierungsmittel 983. — Preßfutter 616°.
Meifsler (A.), siehe: Goldschmidt (H.).
Meldola (R.), Eikonogen 453. — Bildg. v. Triazinderivv. 904. 1024.
Meldola (R.) u. Hughes (F.), Bildg. v. Indenderivv. aus Dibrom-α-naphtol 942. 1025.
Melikoff (P.) u. Petrenko-Kritschenko, Einbasische Chloroxyss. d. Fettreihe 524. — Derivv. d. Angelicas. u. Tiglins. 854.
Mellinghoff (W.), p-Cyanbenzylchlorid 261.
Mendelejeff (D.), Versuch eines d. Prinzipien v. Newton's Naturphilosophie auf d. Chemie anzuwenden 456°. — Kaukasische Erdölindustrie 554.
Mercier (P.), Tönung d. photographischen

Silberbilder mit Platin 454. — Antipyrin im Harne 737.
Merck (E.), Darst. v. Doppelsalzen aus Verbb. d. Quecksilbers mit Phenolen u. Quecksilbersalzen 367*. — Exalgin 407.
Merz (J.), Fettgehalt d. Knochenmehles 492.
Meslans, Fluoroform 749. 854. — Siehe: Guenez.
Meunier (J.), Monobenzoë- u. Dibenzoëacetale d. Sorbits 798.
Meunier (S.), Meteorite v Phu-Hong 345. — Schwarze Substanz d. Meteorite 348. — Meteorite v. Mighei 348. — Chromeisenerz 693.
Meunier (St.), Fossile Schalen v. Foraminiferen, Mollusken, Crustaceen 875.
Meyer, siehe: Chemische Fabrik Grünau.
Meyer (A. B.), Jadeït v. Piz Longhin, Bergell, Schweiz 609. — Nephrit in Schlesien 693.
Meyer (F.), Sublimatverbandstoffe 437.
Meyer (G.), Verb. d. Bors. mit Phosphors. 85.
Meyer (H.), Saccharin d. Handels 426.
Meyer (L.), Das Wesen d. osmotischen Druckes 659.
Meyer (Th.), Superphosphatgips u. Gipsphosphat 492.
Meyer (V.), siehe: Auwers (K.), siehe: Demuth (R.).
Meyerhoffer (W.), Best. v. Umwandlungstemperaturen 206. — Gesättigte Lsgg. d. Verbb. v. Cuprichlorid u. Kaliumchlorid 817.
Meyerowitz (L.), siehe: Claisen (L.).
Mezger (K.), Cocaïnchromat 352.
Michael (A.), Ersetzbarkeit d. Natriums in Natriumphenylsulfonessigäther durch Alkyle 758.
Michaelis (A.) u. Godchaux (E.), Einw. v. Thionylchlorid auf tertiäre aromatische Amine 676.
Michaelis (A.) u. Philips (B.), Thiacetessigester 675.
Michaelis (A.) und Ruhl (J.), Anorganische Derivv. d. Phenylhydrazins 677.
Michalowsky (J.), Ertragsfähigkeit d. Luzerne verschiedener Herkunft 222.
Michel-Levy (A.), Optische Eigentümlichkeiten d. pleochroitischen Höfe 275.
Michel-Levy (A.) und Termier (P.), Sillimanit u. Andalusit 340.
Mieg (E.), siehe: Bourcart (R.).
Miers (H. A.), Kalkspat aus d. Umgegend v. Egremont 278. — Mineralogische Notizen 287. — Pyrargyrit u. Proustit 337.
Mikosch (C.), Neues Vorkommen geformten Eiweifses 719.
v. Milkowski (Z.), Best. d. Stärkemehles in Getreidearten 982.
Miller (H. E.), Chloral u. Bernsteins. 386.
v. Miller (W.) u. Rohde (G.), Etard'sche Reaktion 967. — Aldehyde d. Hydrozimmtsäurereihe 968.
Minet (A.), Elektrolyse v. geschmolzenem Aluminiumoxyd u. Fluorid 668.
Minguin, siehe: Haller (A.).
Minor (W.), Eisenoxydhydrat als Indikator bei d. volumetrischen Zinkbest. 192. — Verhalten d. Zinkblende beim Rösten 231. — Best. d. Zinks im Galmei 293. — Best. d. freien Salzs. in Zinnchlorürlsgg. 297. — Anw. d. Sauerstoffes bei d. quantitativen Analyse 299. — Best. d. Kadmiums im Galmei 445. — Best. d. Kadmiums in Prodd. d. Zinkfabrikation 445. 783. — Best. d. Kadmiums als Sulfid 836. — Best. d. Asche im Rohzucker 926.
Mintz (N.), siehe: Bischoff (C. A.).
Minunni (G.), Konst. d. Benzhydroxams. 262.
Miquel, Gehalt d. Milch an Bakterien 1064.
Mittelmeier (H.), siehe: Scheibler (C.).
Möller (Th.), siehe: Cochius (F.).
Mohler (E.), Nachweis v. Benzoës. in Nahrungsmitteln 879.
Mohr (P.), Einw. v. Anilin auf Benzolhexachlorid 713. — Knochenmark 832.
Mohrat (H.), siehe: Krüss (G.).
Moissan (H.), Wasserfreies Platinfluorür 86. — Einw. d. Chlors auf Quecksilberfluorid 88. — Darst. u. Dichte d. Fluors 153. — Farbe u. Spektrum d. Fluors 154. — Eigenschaften u. Darst. d. Äthylfluorids 388. — Neue Darst. d. Phosphorfluorürs 417. — Arsenfluorür 417. — Einw. d. Fl. auf d. verschiedenen Varietäten d. C 572.
Moissan (H.) u. Landrin (E.), Aricin 719.
Molengraaff (C. A. F.), Quarz 276.
Moltschanovsky (N.), Verflüssigung v. Propylen, Allylen u. Trimethylen 520.
Monaghan, Kokosnufsbutter 606.
Moore (J.), Kondensationsprodd. aus aromatisch. Carbodiimiden u. Orthodiaminen 262.
Moore (G. D.), siehe: Jackson (C. L.).
Moore (R. W.), Analyse v. Fischölen 847.
Morel (J.), Neues Hydrat d. Natriumcarbonates 575.
Morgen (A.), Vereinbarungen und analytische Methoden in d. Düngerfabrikation 984°.
Mori, siehe: Lehmann (K. B.).
Mori (Y.), siehe: Kellner (O.).
Morpurgo (J.), Nachweise d. Nitrobenzols 879.
Morrell u. Coffin, Vermeintliches Eisenoxycarbid 991.
Morris (G. H.), Sterilisierung d. Würze in d. Braupfanne 844. — Siehe: Brown (H. T.).
Morris (L. J.), Phenyl-γ-oxybutyramid 709. — Einw. v. Chlor-, Brom- u. Jodwasserstoffs. auf d. Phenylbutyrolakton 710.

Morris (N. K.), Darst. v. Bleiweifs 96*.
Morrison (J.), Bachetprozefs 776.
Morrison (W.), Elaterit 284.
Moscatelli, siehe: Colasanti (G.).
Moseley (J.), Kautschukstoff als Ersatz für Leder 503*.
Mosely (B. L.) u. Chambers (C.), Darst. v. Blöcken aus Kiesels. im Tridymitzustand 303*.
Mosso (U.), Ausscheidung d. Salicyls. u. d. Umwandlungsprodd. d. Benzylamins in d. tierischen Organismus 914.
Moulé (M.), Neues Fleischgift 434.
Moutier (J.), Verbb. d. Alkalimetalle mit Ammoniak 851.
Muck (F.), Schneiden dicker Glasröhren 1043.
Mügge (O.), Mineralogische Notizen 607. — Zwillinge v. Titanit 693.
Mühe (H.), Anthrapurpurin 918.
Mühlenbruch, Darst. v. Calciummonocarbonat 64*.
Mühsam (J.), siehe: Röhmann (F.).
Müller, Praktische Erfahrungen über das Verhalten d. Zinkelektrode im Braunsteinelemente 369. — Siehe: Franke.
Müller (F. C. G.), Best. d. absoluten u. relativen Gewichtes d. Gase 68. — Best. d. spez. Gew. d. Gase 68. — Darst. v. Schwefeltrioxyd u. englischer Schwefels. 200. — Best. v. DD. nach d. manometrischen Methode 749.
Müller (J. A.), Best. d. Salpeters. durch Diphenylaminlsg. 143. — Dissociation d. Chlorhydrate u. d. fettsauren Salze in Lsgg. 788. — Best. v. Chlorwasserstoff in einer Lsg. v. salzsaurem Hydroxylamin 1028.
Müller (R.), Zinkentsilberungskessel und Raffinieren d. zinkischen Armbleies 504°. — Flugstaubgewinnung 777.
Müller (W. O.), siehe: Lellmann (E.).
Müller-Erzbach (W.), Dissociation wasserhaltiger Verbb. 306.
Mugdan (O.), Giftigkeit des Creolins 688.
Muir (J.), Wiedergewinnung d. Zinnes aus Abfällen v. verzinntem Eisen 803*.
Muir (M. M. P.), Chemische Affinität 206.
Mulder (E.), Verhalten d. Äthyltartrates gg. Natrium- u. Kaliumäthylat 467.
Munk (J.), Einfl. d. Glycerins, d. flüssig. u. festen Fettss. auf d. Gaswechsel 172. — Eiweifsumsatz beim hungernden Menschen 403.
Muter (J.), Analyse von Carbols.- und Schwefligsäuredesinfektionspulvern 840.
Muter (J.), und de Koningk (L.), Analyse von Fetten und Ölen 744.
Muthmann (W.), Krystallographische Notizen 11. — Krystallographisch-chem. Notizen 81. — Polymorphie und Mischkrystalle einiger organ. Subst. 247.
Nacht, siehe Pfeiffer (R.).
Nagaoka (M.), siehe: Kellner (O.).
Nagelvoort (J. B.), Abweichendes Vorkommen v. Glycerin 436.
Nahnsen (R.), Chlormagnesiumzers. 229.
Nasini (R.), Brechungsvermögen organ. Verbb. 985. — Natur des osmotischen Druckes 1048.
Nason (F. L.), Neuer Fundort für Rosenbusch's Camptonit 345.
Nasse (O.), Kapillarität 442.
Natanson (L.), Charakteristische Temperaturen, Drucke und Volume 307.
Naumann (A.), Ein- u. mehrfache Bindung d. Atome 663. — Stereochemische Entwickelungen 787. — Darst. v. Bromwasserstoff 1048.
Naylor (W. A. H.) u. Chaplin (E. M.), Evonymin 441.
Neesen (F.), Änderungen an d. Quecksilberpumpe ohne Hahn 456°.
Nencki (L.), Methylmerkaptan als Bestandteil der menschlichen Darmgase 600.
Nencki (M.), Verbb. d. flüchtigen Fettss. mit Phenolen 585.
Nernst (W.), Elektrolytische Dissociation 65. 145.
Netto (M.), Bild. einiger Fluorsalze 451.
Neugebauer (E. L.), Härterwerden erweichter Wässer 613. 811.
Neumann (A.), Substituierte Phtalimide 861.
Neumann (S.), Entstehung v. Nitraten u. Nitriten beim Verdunsten des Wassers 665. — Best. d. Chinins im Chinintannat 742.
Neumann-Wender, Drehungsvermögen d. Weins. 673.
Neumeister (R.), Reaktionen d. Albumosen u. Peptone 814.
Neville (F. H.), siehe: Heycock (C. T.).
Newlands (J. A. R.), Periodisches Gesetz 788.
Nickel (E.), Farbenreaktionen d. Kohlenstoffverbb. 926.
Nicolaysen (C.), Romit 1039.
Nicolaysen (K.), Norwegisches Kümmelöl 221.
Niebling (R.), Kjeldahl'sche Stickstoffbest. 292.
Niemilowicz (L.), Einw. d. HBr u. der $H_2SO_4$ auf primäre Alkohole 580. — Glycerinbromal 933.
Nietzki (R.), Bild. v. Azinen aus o-Diaminen u. Polyaminen 34.
Nietzki (R.), Dietze (A.) u. Mäckler (H.), Weselsky's Resorcinfarbstoffe 31.
Nietzki (R.) u. Mäckler (H.), Resorcin- u. Orcinfarbstoffe 800.
Nietzki (R.) und Pollini (B.), Nitrotoluidinsulfoss. 474.
Nietzki (R.) u. Rechberg (F.), Diamido-

hydrochinonäther und Dioxychinonäther 1022.
Nilson (L. F.) u. Pettersson (O.), Molekulargröfse d. Aluminiumchlorids 418.
Nilson (L. F.), Heringsfutterkuchen 494. — Stickstoffgehalt d. Kuhmilch 494.
Nissen (F.), Desinfizierende Eigenschaft d. Chlorkalks 721.
Nocht, Verwendung v. Carbolseifenlsgg. zu Desinfektionszwecken 412.
Nördlinger (H.), Fettanalyse 357.
Norddeutsche Wollkämmerei u. Kammgarnspinnerei u. Feuerlein (C.), Darst. v. reinem neutralen Wollfett 367*.
Nordenskjöld (A. E.), Mineralogische Beiträge 611.
Noroy (Ch. F. X.), Neue Beizfl. zum Schwarzfärben 96*.
Notkin (N.) u. Marix (P.), App. zur kontinuierl. Destillation mittels Wasserdampfes 783*.
Novi (J.), Eisen in der Galle 1007.
Nowoczek (A.), Kulturverss. mit versch. Rübenvarietäten 616°.
Noyes (A. A.), Abweichungen von den Gasgesetzen in Lsgg. 660.

Obenaus, Nutzen einiger neuerer Arzneimittel 487.
Oberdörffer (H. J.), Einw. d. Ozons auf Bakterien 807.
Obermüller, Rk. d. Cholesterins 299.
Ochsenius (C.), Funde aus d. Mutterlaugensalzlager v. Douglashall 609. — Magnesit im Carnallit v. Douglashall 698. — Mariner Kalk u. Tiefseethon 832.
Oddy (R. W.) u. Cohen (J. B.), Beständigkeit d. Permanganatlsgg. 539. — Best. d. organ. Stickstoffes 543.
Oehler (K.), Darst. zweier Diamidobenzenylamidophenylmerkaptane 703*.
Oelkers (L.), Vorkommen v. Quecksilber in den Bandwürmern 407.
Oglialoro (A.), Benzylzimmts. 1024.
Ohlmüller, Synthetische Carbols. 805.
Orgler (E.), Bedeutung d. Schwefels beim Zinkhüttenprozefs 282.
Orthenberger (M.), siehe: Buchner (H.).
Osmond (F.), Einfl. fremder Stoffe auf Eisen u. Stahl 576. — Rolle d. Fremdkörper im Eisen u. Stahl 669.
Ossipoff (J.), Hydratationswärme des Maleïnsäureanhydrids 790. — Synthese d. α-β-Diacetylpropionsäureäthers 799. — Verbrennungswärmen einiger organ. Isomeren 954.
Ossipoff (J. P.), Verbrennungswärmen einiger organ. Verbb. 518.
Ost (H.), Best. d. Zuckerarten mit Kupferkaliumcarbonatlsg. 946.
O'Sullivan (C.), Arabinon 469. 584.
Otto (R.), Sulfoverbb. 105. — Molekulargewicht d. starren α-Dichlorpropionitrils 858. — Verhalten d. Natriumphenylmerkaptids gegen Isobutylenbromid 966. — Äthoxyakryls. aus α-Dichlorpropions. 992. — Eukairit aus Argentinien 1075.
Otto (R.) u. Holst (G.), α-Dichlorsubstitut. d. symmetr. Dimethylbernsteins. 1051.
Otto (R.) u. Rössing (A.), Bildungsweisen d. Sulfonketone 760.
Otto (R.) u. Tröger (J.), Einw. v. Propionitril auf Chloride v. Fettss. 756.
Overend (W.), Einfl. d. Curare u. Veratrins auf d. quergestreifte Muskulatur 404.

Paal (C.) und Braikoff (N. P.), Neue Pyrrolderivv. 216.
Paal (C.) u. Hermann (C.), Derivv. d. Allylamins u. das Propargylamin 216.
Paal (C.) u. Hoermann (A.), Triketonsäureäther 273.
Pabst (M.), Nachweis v. Oliventrestern im Pfeffer 1074.
Pagliani (St.), Zusammendrückbarkeit d. W. und alkohol. Mischungen 456°. — Zusammendrückbarkeit einiger Kohlenwasserstoffe u. Alkohole 456°.
Pagnoul, Einfl. d. Blätter u. d. Lichts auf d. Entwickelung d. Kartoffeln 769.
Palmer (A. W.) und Jackson (C. L.), Pentamidobenzol 118.
Paneth (J.), Verhalten v. Infusorien gg. Wasserstoffsuperoxyd 174.
Pannetier, Eucalyptol 439.
Parcus (E.), siehe Beythien (K.).
Parcus (E.) u. Tollens (B.), Mehr- oder Wenigerdrehung d. Zuckerarten 1054.
Parker u. Robinson, Gewinn. v. Jod durch Elektrolyse 83.
Parnell u. Simpson, Extraktion des Schwefels aus Schwefelwasserstoff 492.
Parsons (Ch. L.), Mafsanalytische Best. v. Fett in Milch 856.
Partheil (A.), Allyltrimethylammoniumverbb. 813. — Mafsanalytische Best. d. Eisens im Ferrum reductum 495. — Einige Abkömmlinge d. Trimethylammoniumhydroxydes 756. — Blatta orientalis 920.
Paschkis (H.), Wirksamkeit d. Saccharins 834.
Patein (G.), Sulfine 639.
Paternò (E.), Verhalten d. Kolloidsubst. gg. d. Raoult'sche Gesetz 75.
Patterson, Wertbest. v. Eisenerzen für Bessemereisen 1016°.
Patterson (T. L.), Best. d. Farbstoffe mittels ihrer Absorptionsspektren 539.
Pawlewski (B.), Paraffin 580.
Pawlow (M. E.), Trennung d. Metalle d. dritten analyt. Gruppe v. einander 444.

Péchard (E.), Phosphortrimetawolframs. 932.
Pedler (A.), Explosion v. $H_2S$ u. $CS_2$ m. Luft u. O. 957. — Wirk. v. Cl auf W. im Lichte 957. — Wirk. d. Lichtes auf Phosphor 958.
Pekatoros (G.), siehe: Klimenko (E.).
Pellet (H.), Rübenunters. 880. 1081.
Pellizzari (G.), Verbb. d. Alloxans mit d. Pyrazolbasen 257.
Pembrey (M. S.), siehe: Haldane (J. S.).
Penfield (S. L.), Krystallform d. Sperryliths 337. — Siehe: Genth (F. A.).
Penzoldt (F.), Orexin 648.
Perkin (W. H.), Magnetische Rotation v. Salpeters. etc. 76. — Siehe: Kipping (F. S.).
Perkin jun. (W. H.), $\alpha\alpha_1$-Diacetyladipinsäureäther 101. 756. — Siehe: Kipping (F. S.). — Siehe: Marshall (T. R.).
Perkin jun. (W. H.) u. Schloesser (A.), Diphenylfurfuran 108.
Perkin jun. (W. H.) u. Tingle (J. B.), Acetylcarbinol 100.
Perkins (F. P.), Ersatz v. Silber durch Platin oder Palladium 577. — Nachweis v. Baumwollsamenöl im Schmalz 841. — Tonverfahren mit Palladium 1087.
Perles (M.), Solanin und Solanidin 403.
Perrey (A.), siehe: Hautefeuille (P.).
Perron, Verfälschung d. Milch 491. — Prüfung d. Zinns mit Jodkalium 731.
Perroncito, Sind die Hyposulfite gute Antiseptica? 330.
Petermann (A.), Gehalt verschied. Kartoffelsorten an Stärkemehl 774.
Peters (J.), siehe: Döbner (O.).
Peters (K.), Zur Richtigstellung 16.
Petersen (A.), Sarcina im Biere ohne irgend eine Krankheitserscheinung 452.
Petersen (E.), Neutralisationsphänomene d. Aluminium- u. Berylliumfluorids 892.
Petit (P.), siehe: Berthelot.
Petrenko-Kritschenko (siehe: Melikoff (P.).
Petri (R. J.), Salpetrigsäure-Indolreaktion z. Erkennung d. Cholerabakterien 809.
Pétricon, Neue Chlorierungsmethode in d. aromat. Reihe 642.
Petruschky (J.), Bakteriochem. Unterss. 433.
Pettersson (O.), siehe: Nilson (L. F.).
Pettersson (O.) u. Högland (A.), Analyse d. Atmosphäre 292.
Petzoldt (H.), Diastase 886.
Pfeifer (E.), Vorkommen v. Schwefelwasserstoff u. Schwefel im Stafsfurter Salzlager 276.
Pfeiffer (L.), siehe: Brandl (J.).
Pfeiffer (R.), Vibrio Metschnikoff und sein Verhältnis zur Cholera asiatica 330.
Pfeiffer (R.) u. Nacht, Verhalten der Choleravibrionen im Taubenkörper 91.
Pflug (L.), p-Xylidin 473.
v. d. Pfordten (O.), Nomenklatur d. anorgan. Verbb. 310.
Pfuhl (E.), Desinfektion d. Latrinen mit Kalk 411. — Desinfektionsapparate 911.
v. Pfungen (R.), Best. d. Salzsäure im Mageninhalte 614.
Philips (B.), siehe: Michaelis (A.).
Phipson (T. L.), Atomistische Betracht. 152.
Phomina (E.), $\alpha$- u. $\beta$-Phenonaphtoxanthon u. Methylxanthon 865.
Pichard (P.), Nitrifikation u. Fixierung d. Stickstoffes im Erdboden 772.
Pickering (S. U.), Tetrahydrat der Schwefels. 83. — Das Gesetz d. Gefrierpunkte v. Lsgg. 150. 632. — Natur d. Lsgg. 818.
Pictet (A.), Eigensch. einiger Anilide 477.
Pictet (A.) und Ankersmit (H. J.), Phenanthridin 273.
Picton (H.), siehe: Linder (S. E.).
Piefke (C.), siehe: Fraenkel (C.).
Pigeon (L.), Bildungswärme d. Platinchlorids 517.
Pinner (A.), Einw. v. Benzamidin auf Acetylmalonsäureäther 476.
Pinzani (E.), Ausscheidung v. Antipyrin durch die Milch 969.
Piolti (G.), Cossaït 695.
Pisani (F.), Cuprodescloizit 339. — Zirkon aus d. Binnenthale 339.
Piutti (A.), Oximidobernsteinsäureäther 938.
Plehn (F.), Malariainfektion 690.
Plugge (P. C.), Salpetrige Säure haltiges Quecksilbernitrat als Reagens auf aromatische Körper 544.
Plugge, Cocainreaktion von Lerch und Schärges 879.
Plumb (C.), Wachstum d. Mais 504°.
Pohl (J.), Nucleïne 719.
Pohl (O.), siehe: Rayman (B.).
Polenske (E.), Konservierungsmittel für Fleisch 723. — Deutsche Butterfarbe 724.
Polis (A.), Zinntetraphenyl 28.
Politis (J.), Anisaldehyd u. Bernsteins. 526.
Pollard (W.), siehe: Seubert (K.).
Pollini (B.), siehe: Nietzki (R.).
Pollitz (G.), siehe: Claus (A.).
Pomeranz (C.), Methysticin 124.
Popoff, siehe: Herter (E.).
Popovici (M.), Best. d. Nicotins 361.
Poppe (O.), Bildg. d. Dibenzylderivv. durch Kondensation 472. — m-Xylylmalons. 471. — Bildg. d. Dibenzylderivv. durch Kondensation 935.
Poppi, Physiologische u. therapeutische Wrkg. d. Urals 408.
Portele (K.), Künstliche Kaffeebohnen 135. — Siehe: Mach (E.).

Posewitz (Th.), Mineralien Borneos 698.
Pospjechow (V. D.), Azotoluol 24.
Posselt (M.), siehe: Claus (A.).
Potilizin (A.), Zers. v. chlorsaurem Lithium 72. — Chlorsaures Strontium 73. — Eigenschaften d. Natriumperchlorats u. übersättigte Lsgg. 570.
Pott (R.), Stoffwechselanomalien 489.
Powers (M.), Zers. organischer Substanz im W. 614.
Prager (B.), Aromatisch substituierte Pseudothioharnstoffe 35.
Pratt, Löten v. Platintiegeln 10.
Prausnitz (W.), Der zeitliche Verlauf d. Ablagerung u. d. Schwindens d. Glykogens 831. — Einfl. d. Münchener Kanalisation auf d. Isar 866.
Preis (K.), Verhalten d. Natriumsulfarseniats gg. starke Basen 930. — Arsenverbb. 1049.
Prendel (R.), Senarmontit 288.
Presch (W.), Verhalten d. Schwefels im Organismus u. Nachweis d. unterschwefligen Säure im Menschenharn 405.
Preuſs (E.), Best. d. Invertzuckers mittels Soldainischer Lsgg. 448.
Preyer (W.), Physiologie d. Protoplasmas 396.
Prillieux, Wurmkrankheit d. Hafers 504⁰.
Prior (G. T.), Connellit 334.
Procter (H. R.), Best. d. Gerbs. 865.
Proskauer (B.), Gefährlichkeit d. Carbonöfen 128. — Frankfurter Essigessenz 132.
Proskauer (B.) u. Zülzer (M.), Anwendbarkeit d. Kjeldahl'schen Methode bei hygienischen Unterss. 142.
Prud'homme, Oxyde u. Salze d. Chroms 668.
Prunier (L.), Gleichzeitige Best. von Schwefel u. Kohlenstoff in organischen Verbb. 189.
Prunier, Einw. v. Sulfiden auf Chloral u. Chloroform 300.
Przybytek (S. A.), Korrelation zwischen d. Zus., Struktur u. d. physiologischen Wrkg. chem. Verbb. 600.
Puchner (H.), Unterss. über die Kohäreszenz d. Bodenarten 952⁰.
Pulfrich (C.), Brechungsvermögen von Mischungen zweier Fll. 205.
Pupin (M.), Der osmotische Druck 68.
Purdy, Zuckerbest. im Harn 1031.
Purgotti (A.), Organische Schwefelverbb. 995.
Purtscher (E.), Mineralogischer Charakter d. californischen Golderze 289.
Putensen, Anbauverss. mit Rotklee u. Kleegrasgemengen 952⁰.

Quaglio (J.), Darst. v. Lanolinpuder 784*.
Quénot, siehe: Aubin.

Raczynski (N.), Mikroorganismen d. Verdauungskanales 49.
v. Rad (A.) u. Hauser (G.), Darst. v. Fluor-Antimondoppelsalzen 560*.
Raikow (P. N.), Selbstregelnde App. zur Entwickelung v. Gasen aus Fll. 623. — Laboratoriumsapparate 629.
Raimondi (C.) u. Bertoni (G.), Biologische u. toxische Wrkg. d. Salze d. Hydroxylamins 969.
Ramann (E.) u. v. Kalitsch, Holzwolle als Streumaterial u. ihre Zersetzungsfähigkeit 923.
Rammelsberg (C.), Vesuvian v. Piz Longhin 609.
Ramsay, Gefrierpunktsgesetz v. Lsgg. 152. — Salpetrigsäureanhydrid u. Stickstoffdioxyd 572.
Ramsay (W.), Pulvins. u. Vulpins. 13. — Stickstofftrioxyd u. -tetroxyd 929.
Raoult (F. M.) u. Recoura (A.), Dampftension d. Lsgg. in Essig. 658.
Rasch (H.), Valerolakton 672. — γ-Oxyvalerianamid 673.
vom Rath (G.), Neubildgg. in einer Bleischlacke vom Laurion 611. — Mineralogische und geologische Mitteilungen 611.
Rathenau (W.), Absorption d. Lichtes in Metallen 953.
v. Rátz (S.), Schleimige Milch 330.
Raudnitz (R. W.), Verdaulichkeit gekochter Milch 834.
Raue (B.), Ein aus Afrika stammendes Fischgift 914.
Raulin (J.), Best. d. Kalis u. d. Humus in Ackererden 615.
Ravel (L.), Natürliche u. metallurgische Phosphate 771.
Rawson (S. G.), Neue Form d. Sprengelpumpe 785.
Ray (F. E.), Einrichtung zum automatischen Unterbrechen d. Abdampfens 202.
Rayman (B.) u. Pohl (O.), Rhamnodiasin 317.
Readman (J. B.), Fabrikation d. Phosphors 776.
Rebuffat (O.), Erwiderung 1023. — Perkin'sche Reaktion 1024. — Diphenyldiäthylen 1025.
Rechberg (F.), siehe: Nietzki (R.).
Recoura (A.), Darst. v. Bromwasserstoff 929. — Siehe: Raoult (F. M.).
Redzko (W.), Geschichte d. Derivv. d. Stilbens u. Isostilbens 533.
Reformatzky (S.), Synthese einiger Glycerine mittels unterchloriger Säure 18. — Das erste Oxyd d. fünfwertigen Alkohols aus Diallylcarbinol 381. — Erstes Oxyd d. vierwertigen Alkohols aus Diallyl 797.

Regensbogen, Vergiftung v. Pferden durch Leinsamenmehl 189.
Reicher (L. Th.), siehe: Van Deventer (Ch. M.).
Reicher (L. Th.) u. Van Deventer (Ch. M.), Kalorisches Verhalten v. Kupferchloridlsgg. 1018.
Reichold (A.), Phenyl-p-tolylamin 473.
Reimann (L.), Bunsenbrenner 703*.
Reimers (J.), Gehalt d. Bodens an Bakterien 47.
Reinfeld (A. K.), Darst. leicht abhebbarer Metallniederschläge auf galvanoplastischem Wege 951*.
v. Reis (M. A.), Phosporbest. mit d. Goetzschen Schleudermaschine 190.
Reischauer, Nachweis v. Saccharin 738.
Reifs (R.), Reservecellulose 165.
Reissert (A.), Pyridinabkömmlinge aus Anilidobrenzweins. 717.
Reissert (A.) u. Kayser (W.), Einw. v. Phenylhydrazin auf α-Oxyss. u. deren Ester 264.
Reisz (D. J.), Berkovits (M.) u. Bichler (J.), Darst. einer Nickelzinnlegierung 303*.
Reitmair (O.), Citratmethode d. Phosphorsäurebest. 293. — Die „Citratmethode" d. Phosphorsäurebest. 876.
Rénard, Geologie d. Kerguelen-Insel 698.
Retgers (J. W.), Spez Gew. isomorpher Mischungen 565. — Isomorphismus 568. — Schwere Fll. zur Trennung v. Mineralien 691.
Reuland (J.), Abkömmlinge d. Diphenylins 36.
Reufs (W.), Nachw. v. Schwefelzinn u. Moiréebildg. in Weifsblechkonservenbüchsen 410.
Reuter (L.), Einw. v. Antipyrin auf Chloralhydrat 649. — Trichloraldehydphenyldimethylpyrazolon 917. — Nachweis v. Eiweifs in antipyrinhaltigem Harn 980.
Reverdin (F.) u. de la Harpe (Ch.), Analyse d. Dachschiefer 449.
Rey (H.), Füllung d. Lunge'schen Gasreduktionsinstrumentes 974. — Siehe: Heumann (K.).
Reynolds (S.), Akute Vergiftung durch Nitrobenzol 94.
de Rey-Pailhade (J.), Alkoholischer Extrakt d. Bierhefe 682.
Ribalkine (M.), Chem. Gleichgewicht zwischen Chlorwasserstoffgas u. Wasserstoff in ihrer Konkurrenz um Metalle 808.
Ricciardi (L.), Verteilung d. Aluminiums in den Pflanzen 768.
Richards (E.), Gesetzliche Mafsregeln gg. d. Fälschung d. Nahrungsmittel 414.
Richardson (A.), Einw. v. Licht auf feuchten Sauerstoff 81.
Riche, Fälschung d. Thees in China 414.
Richmond (H. D.), siehe: Seaton.
Richter (E.), Neue Reaktionen auf Kohlenoxydgasblut 730.
Rideal (S.), Kolorimetrische Best. d. Nitrate im Trinkw. 144.
Riechelmann (R.), Önanthol u. Brenzweins. 423.
Riedel (J. D.), Darst. v. p-Amidophenol 304*.
Riiber (C. N.), Vakuumstrockenmethode u. ihre Anw. auf d. Trocknen v. Gerste u. Malz 887.
Riley (J.), Legierungen d. Nickels u. Eisens 990.
Rimbach (E.), Thermometerablesungen für d. herausragenden Faden 148.
Rinne (F.), Gismondin v. Hohenberg 289. — Limburgite aus d. Umgebung d. Habichtswaldes 289.
Ritsert (E.), Chemische Konst. u. physiologische Wrkg. 91. — Exalgin (Methylacetanilid) 438. — Prüfung d. Phenacetins 496. 814. — Aristol 648. — Reaktion auf aromatische Amine 734. — Phenacetinfrage 815. — Prüfung d. Chloroforms auf Aldehyd mit Phenolphtaleïnkalium 816. — Prüfung d. Acetanilids 1080.
Robinson, Physiologische u. therapeutische Wrkg. d. persischen Tabaks 91. — Siehe: Parker.
Robinson (H. H.), siehe: Thorpe (T. E.).
Robinson (W. S.), siehe: Jackson (C. L.).
Röders (P.), Phenylitakons. 670.
Rödiger (W.) [Kluge & Co.], Darst. harter Harzseifen 1064*.
Röhl (M.), Intoxikationen durch Nitrokörper d. Benzolreihe 915.
Röhmann u. Malachowsky, Zerlegung d. Chloride u. Jodide 461.
Röhmann (F.), Best. d. Zuckers im Blute 928.
Röhmann (F.) u. Mühsam (J.), Gehalt d. Arterien- u. Venenblutes an Trockensubstanz u. Fett 398.
Rösler (L.), Saccharin 130.
Rösing (K.), Destilliertes Blei 780.
Rössing (A.), Die zwischen d. Ketonss. u. Sulfoncarbonss. bestehenden Analogieen 935. — Siehe: Otto (R.).
Röttger (H.), Wachsprüfung 1033.
Rogers (A. J.), Reduktion schwer reduzierbarer Metalle 86.
Rohde (G.), siehe: v. Miller (W.).
Rolland (Ch.), Verwendung v. Natronsalpeter u. schwefelsaurem Ammoniak 456°.
Rommier (A.), Verminderung d. Gärungsvermögens d. ellipsoidischen Weinhefe bei Ggw. v. Kupfersalzen 803.
Roos (L.), Schnelle Best. d. Chloride 924.
Roos (L.), Cusson u. Giraud, Volumetrische Best. d. Tannins in Weinen 497.

Roozeboom (H. W. B.), Verbb. d. Alkalimetalle mit Ammoniak 667. — Beziehungen zwischen d. wasserfreien Thoriumsulfat u. seinen Hydraten u. die Verzögerungserscheinungen bei d. Hydratierung u. Dehydratierung dieses Salzes 990.
Rosell (Y.), siehe: Goldschmidt (H.).
Rosenberg (A.), siehe: Freund (M.).
Rosenberg (S.), Cholagoge Wrkg. d. Olivenöls 178.
Rosenbusch (H.), Auffassung d. Grundgebirges 695.
Rosenfeld (G.), Empfindlichkeit der zum Nachweise von Zucker im Harn benutzten Reaktionen 1030.
Rosenheim (Th.), Einfl. d. Eiweißes auf d. Verdauung d. stickstofffreien Nährstoffe 401.
Rosenstein, Verhalten d. Magensaftes u. d. Magens beim Diabetes mellitus 916.
Rosenthal (E.), Homoterephtalendiamidoxim u. Abkömmlinge dess. 267.
Roser (W.), Narkotin 42. 43.
Ross (J.), Vergiftung durch Roburit 94.
Rossolymo (A.), siehe: Gattermann (L.).
Roth (C.), Darst. v. Ammoniumnitrat 96*.
Rothe (F.), siehe: Deutecom (B.).
Rothschild (F. W.), Harnstoffderivv. d. Amidozimmts. 905.
Roux (L.), siehe: Barbier (J.). — Siehe: Barbier (Ph.).
Roux (G.), siehe: Linossier (G.).
Rückel (J.), siehe: Eckenroth (H.).
Ruhemann (S.), Wrkg. v. Chloroform u. alkoholischem Kali auf Hydrazine 317. 476. — Konst. d. Citrazinamids 763. — Schleims. 898.
Ruhemann (S.) u. Blackman (F. F.), Schleims. 1020.
Ruhl (J.), siehe: Michaelis (A.).
Rupe (H.), Reduktionsprodd. d. Dichlormukons. 638.
Ruppel (W.), siehe: Claus (A.).
Rupprecht (G.), Gesteine u. Mineralien Corsikas 726.
Rusi (H.), siehe: Bondzyński (S.).
Rybalkin (J. M.), Chem. Gleichgewicht zwischen Chlorwasserstoff u. Wasserstoff 511.
Rydberg (J. R.), Linienspektren d. chem. Grundstoffe 891.

Sabajenew (A. P.), Best. d. Molekulargewichte d. Kolloide 510. — Hexabromtetramethylen 521.
Sacchi (A.), Fluoride führende vulkanische Bildgg. Campaniens 656.
Sachse (H.), Derivv. d. Dianthryls 38.
Saillard, Wassergas 501.
Sakurai (J.), Molekularvolume aromatischer Verbb. 425.
Salet (G.), Blaue Flamme d. Kochsalzes 630.
Salfeld, Düngungsverss. in d. Provinz Hannover 504°.
Salkowski (E.), Wrkg. einiger Narcotica auf d. Eiweißzerfall 406. — Größe d. Harnsäureausscheidung 1008. — Zus. u. Anw. d. käuflichen Saccharins 1009.
Salzmann (H.), Sublimat in Verbandstoffen bei Ggw. v. Bors. 919.
Salzmann (H.) u. Wernicke (E.), Sublimatverbandstoffe 436.
v. Sandberger (F.), Schwefelzink 608. — Ein neuer Meteorit aus Chile 700.
Sanfelice (F.), Bakteriologische Unters. d. Meerw. in d. Nähe d. Küste 329.
Sarrau, Charakteristische Gleichung d. Stickstoffes 986.
Sauer (E.), Eine neue Anwendung d. Rabe'schen Turbine 203. — Neue Laboratoriumsapp. 1045.
Sauermann, Wrkg. organischer Farbstoffe auf das Gefieder d. Vögel 179.
Savitzki (S.), Einfl. d. Saccharins auf d. Stickstoffumsatz 771.
Saytzeff (A.), Antwort auf d. Entgegnung v. K. Hazura 16.
Scacchi (E.), Krystallform d. Neoschrysoliths 253.
Schäffer (R.), Antiseptischer Wert d. Essigs. in d. Geburtshilfe 489.
Schär (E.), Forensische Chemie u. Mikroskopie 1032.
Schaffer, Schweizerische Laktina 923.
Schall (C.), Dichtebest. 892.
Scharizer (R.), Konst. u. Farbe d. Turmaline v. Schüttenhofen 52.
Scheibe, Rhodotilit 291.
Scheibler (C.), Geschichte d. Melitriose 21. — Bemerkungen zu d. vorstehenden Erwiderung d. Herrn Tollens 469.
Scheibler (C.) u. Mittelmeier (H.), Melitriose u. Melibiose 110.
Scheller, Invertzuckerbest. 740.
Schenck (F.), Verhalten d. Traubenzuckers zu d. Eiweißkörpern des Blutes 598.
Schenke (V.), siehe: Jacobson (P.).
Scheurer (A.), Thioflavin 550.
Schiff (H.), Etymologie d. Wortes Naphta 514.
Schiff (H.) u. Vanni (A.), Unterss. über d. Benzidin 941.
Schiff (S.), Neuer Kaliapp. 625. — Neue Laboratoriumsapparate 627. — Siehe: Willgerodt (C.).
Schimmel & Co., Eucalyptusöl 44. — Camphoröl 44.
Schipiloff (C.), Unters. über d. Digestionsfermente 46. 913.
Schlagdenhauffen, Ggw. v. Magnesia

im sauren Calcium- u. Natriumphosphat 463.
Schlegel, Ermittelung d. Bleigehaltes in Zinnlegierungen 297
Schlösing (Th.), Methangärung d. Düngers 183. — Nitrifikation d. Ammoniaks 188. — Absorption d. atmosphärischen Ammoniaks durch d. Ackererde 773. — Wechselwrkg. zwischen Ackererde u. atmosphärischem Ammoniak 922.
Schloesser (A.), siehe: Perkin jun. (W. H.).
Schmeisser (W.), siehe: Claus (A.).
Schmidt (A.), Butyraldehyd u. Bernsteins. 387. — Propylparakonsäureäthylester 671.
Schmidt (Ch.), Einw. v. Phtalimidkalium auf einige sauerstoffhaltige Halogenverbb. 264. — Gewinnung primärer Amine 939.
Schmidt (E.), Hydrastin 484. — Papaveraceenalkaloide 589. — Neuse Base aus d. Wurzel v. Scopolia atropoides 908. — Käufliches Hyoscinhydrobromid 908. — Berberisalkaloide 909.
Schmidt (F.), Alkylhydrastine u. deren Derivv. 968.
Schmidt (G. C.), Volumänderung beim Lösen v. Salzen in W. 953.
Schmidt (O.), Unters. d. Industriegase 1077.
Schmitz (L.), Dauer der Lebensfähigkeit d. Typhus- u. Cholerabacillen in Fäkalmassen 809.
Schnauss (J.), Formaldehyd u. seine Verbb. in d. Photographie 453.
Schneegans (A.), Valeraldehyd u. Bernsteins. 422. — Hydracetin 918.
Schneider (A.), Synthetische Carbols. u. Creolin 647. — Damascenin 827.
Schneider (R.), Künstl. Kupferwismutglanz 283. — Verbreitung u. Bedeutung d. Eisens im animalischen Organismus 597. — Künstl. Silberwismutglanz 1074.
Schöffel (R.), Neue Modifikation d. Siemensofens 224.
Schöller (A.), Hystazarin 942.
Schöndorff (B.), Einfl. d. Wassertrinkens auf d. Ausscheidung d. Harns. 597.
Schöpff (M.), Ersatz d. Halogenatomes im Benzolkern durch d. Anilinrest 258.
Scholl (H.), Milchzerss. durch Mikroorganismen 50. 537.
Scholvien (L.), Nachweis v. Chloroform im Bromäthyl 788. — Prüfung d. Chloroforms auf Aldehyd mittels Phenolphtaleïnkalium 814. — Caffeïntrijodid 828.
Schreib (H.), Zur Unters. u. Beurteilung v. Abw. 743. — Abwasserreinigung d. Stärkefabrik Salzuflen 867. — Ammoniaksodaprozefs 883.
Schrodt (M.), Büffelmilch 131. — Zentrifuge v. Burmeister u. Wain 133.
Schrodt, Zus. d. Kuhmilch 604.
v. Schröder, Diuretin 489.
Schröder (G.), Kobalt- u. Nickeloxyde 931.
Schröder (M.), siehe: Grillo (W.).
Schrödter (A. W.), siehe: Schrödter (P.).
Schrödter (P.) u. Schrödter (A. W.), Reinigung v. Quecksilber 367*.
Schröter (G.), o-Kresolbenzoïn 822.
Schröter (H.), siehe: Trimble (H.).
Schubart (L. H.), p- u. o-Homobenzenylamidoxim 861.
Schütt (F.), Peridineenfarbstoffe 767. — Molekularrefraktion fester chem. Verbb. 1045.
Schützenberger (L.), Verschiedene Fragen d. allgemeinen Chemie 374.
Schützenberger (P.), Kondensation v. Kohlenoxyd unter d. Einflusse d. elektrischen Effluviums 791. — Kondensation v. Kohlenoxyd 851. — Kondensation v. Benzol u. Acetylen durch elektrische Effluvien 994.
de Schulten (A.), Künstl. Darst. d. Molybdänglanzes 654. — Künstl. Darst. d. Malachits 692.
Schultz (G.), α-Naphtylamin-s-disulfos. 395. — Bericht über d. Feier d. deutschen chemischen Gesellschaft 1017.
Schultze (B.), Gewinnung d. Zinns aus Weifsblechabfällen 788*. — Fällbarkeit d. Zinns durch Eisen 852.
Schulz, Zerlegung d. Chloride u. Jodide durch Kohlens. 461.
Schulze (E.) u. Steiger (E.), Stickstofffreie Reservestoffe d. Samen v. Lupinus luteus 160.
Schulze (E.), Steiger (E.) u. Maxwell (W.), Pflanzenzellmembrane 828.
Schulze (J.), siehe: Alt (H.).
Schwartz (Y.) u. Lösekann (G.), Oxymethylsulfos. d. Handels 16.
Schwechten (E.), Isomere Dichlorbenzaldehyde 217.
Schweissinger (O.), Unters. v. Branntwein auf denaturierten Spiritus 841. — Reinkultur d. Hefe 843.
Schweissinger, Marienborner Eisen-Schwefelquelle 875.
Seamon (W. H.), Zinkführende Thone v. Südwestmissouri 342.
Seaton u. Richmond (H. D.), Rasche Best. d. Chinins in Arzneimitteln 741.
Sebelien (J.), Peptone u. ähnliche Substanzen 171.
Seegall (H. A.), Aufschliefsung chromhaltiger Materialien 704*.
v. Sehlen, Bakteriologische Unterss. d. Trichophytie (Herpes tonsurans) 409.
Seidel (P.), Triphendioxazin 478.
Seifert (R.), Verhalten d. Anilins zu d. Substitutionsprodd. d. Oxybenzoëss. 472.
Seiler (F.), Best. d. Harnstoffes 356.
Selitrenny (L.), Zers. d. Leims durch anaërobe Spaltpilze 683.

Sell, Fuselgehalt d. Branntweine in d. verschiedenen Teilen d. deutschen Reiches 234. — Reinigung v. Rohspiritus u. Branntwein 781. 983.
Sella (A.), Sellait 610.
Selle (F.), Alkaloide d. Wurzel v. Stylophoron diphyllum u. Chelidonium majus 220. — Alkaloide d. Wurzeln v. Stylophoron diphyllum 589.
Selwyn (A.), Katalog d. nutzbringenden Mineralien Kanadas 607.
Sembritzki (F.), Succinendiamidoxim u. seine Derivv. 267.
Semmler (F. W.), Indisches Geraniumöl 1001.
Senderens (J. B.), Neues Kaliumdisulfat 155.
Serno, Auftreten u. Verhalten d. Salpeters. in d. Pflanzen 592.
Sestini (F. u. L.), Ammoniakalische Gärung d. Harns. 1064.
Setlik (B.), Best. d. rauchenden Schwefels. 292.
Seubert (K.) u. Pollard (W.), DD. u. Schmelzpunkt d. Jodcyans 964.
Seyda (A.), Best. organischer u. anorganischer Gifte in Leichenteilen 449. 742.
Seyewitz, Synthese d. Dioxydiphenylamins u. eines braunroten Farbstoffes 317.
Seyewitz (A.), m-Phenylendiamin 119.
Seyferth (A.), Decken v. Krystallen mittels Paraffinöl 415*. 704°.
Shilton (A. J.), Glycerin zur Aufbewahrung v. Schwefelwasserstofflsgg. 136.
Sickenberger (E.), Neue Gummiart 712.
Sieber (J.), Diäthylendiamin 584.
Siebert (C.), Bestandteile d. Scopolia atropoides 651. — Bestandteile v. Anisodus luridus 652.
Siebert (J. E.), Chemie d. Blattkeimes 829.
Siegert, siehe: Caspari.
Silber (P.), siehe: Ciamician (G.).
Silva, siehe: Zechini.
Simonis (C.), Knollen v. Stachys tuberifera 870.
Simpson, s. Parnell.
Sittmann (G.), siehe: Buchner (H.).
Sjögren (A.), Allaktit 694.
Slaby, Heizwert d. Leuchtgases 1038.
Smith (A. W.), siehe: Mabery (Ch. F.).
Smith (E. F.), Vanadin im Ätzkali 380.
Smith (E. F.) u. Frankel (L. K.), Elektrolytische Trennung von Metallen 298. 878.
Smith (E. F.) u. Keller (H. K.), Elektrolytische Best. d. Palladiums 946.
Smith (W.), Naphtalinverstopfungen in Gasleitungsröhren 556. — Verschiedenheit der bei d. Destillation verschiedener Gaskohlen entstehenden Prodd. 616°.
Smolka (A.) u. Friedreich (A.), Phenylammelin u. Phenylisocyanursäure 587. — Ammelin 900.
Snow (H. W.), Nachweis v. Verfälschungen ätherischer Öle 361.
Société Anonyme des Matières Colorantes et Produits Chimiques de St. Denis, Darst. v. grauen Farbstoffen aus Nitrosodimethylanilin 502*.
Söderbaum (H. G.) u. Widmann (O.), Derivv. d. o-Amidobenzylalkohols 260.
Solly (R. H.), Pseudomorphosen v. Roteisen nach Eisenkies 334. — Struvit 335.
Sommer (A.), Darst. v. haltbaren neutralen Verbb. aus Fettkörpern u. Chlorschwefel 702*. — Emulgieren d. Quecksilbers 784*. — Darst. v. Verbb. aus Chlorschwefel u. festen Fettkörpern 784*.
Sonne (W.), Brunnen- u. Quellwässer d. Gr. Hessen 63.
Sonntag (H.), Bedeutung d. Ozons als Desinfiziens 686.
Sorauer (P.), Mehltau d. Äpfelbäume 504°.
Souchaire, Entfärbung v. Ammoniumjodidlsgg. 1048.
Spanton (W. D.), Calciumjodat als Antisepticum 916.
Spiegel (L.), Konst. d. Fichtelits 320.
Spielhagen (F.), Desinfektion ärztlicher Bürsten 969.
Spilker (A.), siehe: Krämer (G.).
Spiro (K.), siehe: Wislicenus (W.).
Sprague (Ch.), siehe: Buchka (K.).
Spring (W.), Zunahme chem. Energie an d. freien Oberfläche fl. Körper 505. — Ursache d. üblen Geruches mancher Kalksteine 342. — Reaktionsgeschwindigkeit einiger mineralischer Carbonate 633. — Reaktionsgeschwindigkeit des isländischen Spats in Sals. 633.
Spring (W.) u. Lucion (M.), Konst. d. Mangansuperoxyds 380.
Spring (W.) u. Tart (E.), Dichlorpropionaldehyd 857.
Stadelmann, Fermentgehalt d. Sputa 49.
Stadelmann (E.), Das beim tiefen Zerfall d. Eiweißkörper entstehende Proteïnochromogen 802.
Stadthagen (M.), siehe: Baginsky (A.).
Stadthagen (M.) und Brieger (L.), Cystinurie u. Morbus maculosus Werlhofii 409.
Stahl (J.), Äthylxylole 859.
Stahl (W.), Unterss. manganhaltiger Zinkblenden mittels Natriumsulfides 297. — Kupfersulfür im Kupfer u. Eisen 780. — Verhalten d. Bleies im schwefelhaltigen Kupferbade 885.
Stark (A. C.), Zersetztes Chloroform 437.
Stas (J. S.), Silber 87.
Stead (J. E.), Best. kleiner Mengen Aluminium in Eisen u. Stahl 293.
Steiger (E.), siehe: Schulze (E.).
Steinheil (F.), Infektiosität d. Fleisches bei Tuberkulose 688.
Stelzner (A.), Apatit 655.

Stevens, Pfefferminzöl u. Ermittelung d. Verfälschungen dess. 948.
Stevenson, Vergiftung durch Wassergas 915.
Stieglitz (J.), Verhalten d. Amidoxime gg. Diazobenzolverbb. 270. — Kondensation d. Säureamide 939.
Stift (A.), Verhalten d. Saccharins in alkoholischen Lsgg. 427. — Modifizierte Form d. Kolben zur Best d. Zuckers in d. Rüben 497. — Einfl. d. Saccharins auf d. Verdauung 601.
Stillmark, Verss. über Ricin 592.
Stockmeier, Entfernung v. Tintenflecken 848.
Stohmann (F.), Kleber (C.) u. Langbein (H.), Wärmewert d. Methylalkohols u. fester Methyläther 80.
Stokes (A. W.), Schnelle Best. d. Fettes in d. Milch 359.
Stoklasa (J.), Geochemische Studien 343. — Konst. d. Knochenmehles 491. — Bedeutung d. Phosphors. animalischen u. mineralischen Ursprunges für d. Produktion d. Zuckerrübe 771.
Stolba (F.), Fluorborammonium 211. — Stehendes Absorptionsrohr 244.
Strasser (L.), siehe: Bamberger (E.).
Strafsmann (H.), Indazolderivv. 763.
Strauch (Ph.), Gerinnungstheorie des Blutes 595.
Strebel (V.), Hopfenkulturverss. 504°.
Streintz (F.), Theorie d. Sekundärelementes 69. — Silber-Quecksilberelement 204.
Struever (G.), Brookit v. Beura 1075.
Stschukarew (A.), Verhalten d. rechtsdrehenden Terpens aus russischem Terpentinöl zu Brom 428. — Reduktion v. Terpinderivv. 429.
Stuhlmann (C. C.), Krystallographische Mitteilungen über Derivv. d. Bromchinoline 13.
Stumpf (F.), Reservoirbürette mit automatischer Füllung u. automatischer Einstellung auf d. Nullpunkt 1045.
Stutzer (A.), Schüttelapparat für Fll. 10. — Best. v. Eisenoxyd u. Thonerde in Phosphaten 351. — Neue App. für chemische Laboratorien 1041.
Stutzer (St.), Künstl. Verdauung d. Proteïnstoffe 176.
Suckow (P.) & Co., Retorte zur Zers. fil. Kohlenwasserstoffe 1016*.
Suida (W.), Isomere Derivv. d. Äthylbenzols 24.
Sullivan (C. O.), Arabinon 316.
Swedmark (E.), Pyroxen- u. amphibolführende Gesteine im südwestlichen Schweden 700.
Sykes (W. J.), Wachstum d. Gerstenpflanze 769.
Symons (W. H.), Nachweis v. Natronsalzen in Lithionsalzen 730.
Szilágyi (J.), Die im Handel vorkommenden Spiritusgattungen 499.
Szyfer (L.), Laboratoriumspraxis 740.

Täuber (E.), Diphenylabkömmlinge 763.
Tafel (J.) u. Enoch (C.), Alkylierung d. Säureamide 476.
Takahashi (D.) u. Inoko (Y.), Fugugift 408.
Tall (G.) u. Thompson (W. Ph.), Reinigen v. Baumwollsamenöl 559*.
Taniguti (K.), Einfl. einiger Narkotika auf d. Eiweifszerfall 914.
Tanret (C.), Zwei neue Zuckerarten aus d. Quebrachorinde 157.
Tanret (Ch.), siehe: Maquenne.
Tart (E.), siehe: Spring (W.).
Tate (G.), Best. kleiner Mengen Gold 444. 615.
Tatlock (R. R.), Fettss. v. Oliven- und anderen Ölen 1087.
Taubes-Bărladu (S.), Erdölquellen Rumäniens 553.
Taylor (Th.), Nachweis v. Margarine in Butter u. Baumwollsamenöl 1032.
Taylor (W. F.) u. Co., Anw. v. Elektrizität bei chem. Operationen 623.
Telbisz (J.), Best. d. Weinsäuregehaltes in Rohprodd. d. Weinsäurefabriken 742.
Termier (P.), Staurolith 341. — Eruptionsreihe v. Mézenc und Meygal 875. Siehe: Michel-Levy (A.).
Terreil (A.), Schmelz- und Erstarrungspunkte einiger Fette 639.
The Alliance Aluminium Company Limited, Reinigung einer zur Aluminiumgewinnung bestimmten Reduktionsmischung 783*.
Thede, Ungarischer Ozokerit 612.
Thiel (M.), siehe Franke.
Thiele (J.), Antimon u. Arsen 877.
Thiem (C.) und Fischer (P.), Verhalten d. Chloroforms im Organismus 409.
Thörner (W.), Technische Gasanalyse 136. — Apparat zur schnellen Kontrolle d. Ganges d. Gasgeneratoren 196.
Thoinot (L.), Mikroorganismen einer Quelle aus d. Kalkformation v. Havre 48.
Thompson (R. C.), Gewinnung v. Zinn, Lot und dergleichen aus Weifsblechabfällen 950*.
Thompson (W. Ph.), siehe: Tall (G.).
Thoms (H.), Empfindliche Kupferreaktion 351. — Bromäthyl 435. — Wertbest. d. Camphora monobromata 440. — Ozonw. 646. — Äthoxycaffeïn 865. — Insektenpulver 971.
Thomson (J.), Antiseptische Seifen 64*.
Thorpe, Das Leuchten des Phosphors 791.

Thorpe (T. E.) u. Hambly (E. J.), Phosphoroxyfluorid 85.
Thorpe (F. E.) und Robinson (H. H.), Frangulin 323. 679.
Thorpe (T. E.) u. Tutton (A. E.), Phosphortrioxyd 957.
Thoulet (J.), Löslichkeit einiger Substanzen im Meerwasser 875.
Thresh (J. C.), Best. d. im W. gelösten Sauerstoffes 442. 811.
v. Thümen (F.), Einbeizen v. Mais- und Hülsenfruchtsaatgut 504°.
Thümmel (K.), Unters. d. Rindermarkes 1008.
Thurnauer (G.), Darst. aromatischer Rhodanverbb. 758.
Tiemann (F.), Amidoxime und Azoxime 266. 269.
Tiesler (W.), siehe: Kehrmann (F.).
Tilden (W. A.) u. Beck (Ch. R.), Krystallinische Substanzen aus d. Früchten verschiedener Citrusarten 719.
Tingler (J. B.), siehe: Perkin jun. (W. H.).
Tschutkin (N.), Rolle d. Bakterien bei d. Veränderung d. Eiweifsstoffe auf d. Blättern v. Pinguicula 326.
Tissier, Einw. von Isobutylchlorid auf Benzol bei Ggw. von Aluminiumchlorid 316.
Tollens (B.), Zur Geschichte d. Melitriose (Raffinose) 469. — Siehe: Allen (E. W.). — Siehe: Beythien (K.). — Siehe: Bieler (K.). — Siehe: Parcus (E.). — Siehe Washburn (J. H.).
Tony-Garcin, Bernsteinsäure im Wein 842.
Tóth (J.), Best. d. Weinsäure in d. weinsäurehaltigen Materialien 446.
Traube, Darst. v. Wasserstoffsuperoxyd 64°.
Traube (H.), Zinkhaltiger Aragonit von Tarnowitz 55.
Traube (M.), Autoxydation 81.
Travali (G. R.), siehe: de Blasi (L.).
Trewby (G. C.), Wassergas in Amerika 554.
Trimble (H.), Peucedanum eurycarpum, eine amerikanische Nährpflanze 493.
Trimble (H.) u. Schröder (H.), Wintergrünöl u. Birkenöl 396.
Triulzi, Einfl. d. Antipyrins auf d. Löslichkeit d. Chinins 648.
Tröger (J.), siehe: Otto (R.).
Tschernaj (N.), Ausdehnung von Salzlsgg. durch Wärme 514.
Tschirch (A.), Indische Fragmente 919.
v. Türin (V.), Molekulargewichte d. Metalle 1047.
Turner (A. E.), siehe: Japp (F. R.).
Tutton (A. E.), siehe: Thorpe (T. E.).
Ulbricht, Düngungsverss. mit verschiedenen Phosphaten 456°. — Einfl. d. Feinheitsgrades d. Thomasphosphatmehles auf den Wirkungswert d. Gerste 772. — Gehalt verschiedener Futterstoffe an Senföl 774.
Ullrich (E.), Patentblau u. Säureviolett N. 453. — Indaminblau 846.
Unverricht, Antipyretische Vers. 488.
Ussing (N. V.), Mineralien v. Fiskernäs 58.

Valenta (E.), Apparat zur fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck 625.
Valentin (J.), Baryt aus d. Kronthal 57.
Valentine (S. G.), Entschwefelung pyrithaltiger Eisenerze 780.
Valon (W. A.), Sauerstoff zur Reinigung v. Steinkohlengas 450. — Gasreinigung mit Hilfe v. Sauerstoff 500.
Van der Waals (J. D.), Molekulartheorie 789.
Van Deventer (Ch. M.), siehe: Reicher (L. Th.).
Van Deventer (Ch. M.) und Reicher (L. Th.), Salzbild. in alkoholischer Lsg. 789.
Van Ermengem, Creolin 688.
Van Hamel-Roos (P. F.), Verfälschungen v. Talg, Tierkohle u. Butter 606.
Vanino (L.), Tabellen zur Titerstellung von Kaliumpermanganatlsgg. 542.
Van Itallie (L.), Unters. d. Wassers 138. — Elektrolytische Best. zum Zweck d. gerichtlichen Nachweises 361. — Vorkommen von Jod 396.
Van Laer (H.), Schleimige Gärung 804.
Vanni (A.), siehe: Schiff (H.).
Van't Hoff (J. H.), Das Wesen d. osmotischen Druckes 659. — Feste Lsgg. und Molekulargewichtsbest. an festen Körpern 1046.
Varet (R.), Doppelzerss. zwischen d. Haloidsalzen d. Quecksilbers u. Zinks 88. — Ammoniakalische Quecksilbercyanide, $Hg_2Cy_2.2NH_3$ 156. — Einw. v. Ammoniak auf d. Verbb. d. Quecksilbercyanids mit Chloriden 213. — Einw. v. Kupfersalzen auf Metallcyanide 465.
Velten (E.), Vergärung von Würze mittels reiner Hefe 238.
Vernadsky (W.), Hexagonales Krystallsystem 11. — Einfl. hoher Temperaturen auf Disthen 342.
Vernon (H. M.), Wasseranalyse 138. — Entstehung d. Elemente 509. — Wirk. v. Salzs. auf Mangandioxyd 931.
Versuchsstation Nordcarolina, Verhältnis d. Meteorologie u. einiger physikalischen Eigenschaften d. Bodens zum Pflanzenwachstum 456°.

Vèzes (M.), Nitrosokaliumplatinchlorid 932.
Vieth (P.), Milchkontrolle und Feser's Laktoskop 133. — Zus. von Milch und Milchereiprodd. 722. — Milchunterss. 723.
Vignal (W.), Bacillus mesentericus vulgatus 683.
Vignon (L.), Analyse d. Speisewässer f. Dampfkessel 449. 950. — Thermochem. Unterss. über d. Seide 591. — Best. d. Acetons 880. — Gerbstoffe als Mittel gg. Kesselsteine 982. — Thermische Unterss. v. Textilfasern 988.
Ville (J.), Dioxyphosphins. u. oxyphosphinige Säuren 640.
Vincent (C.), Einw. v. Bleioxyd auf Toluol 994.
Violette (C.) u. Desprez (F.), Frühzeitige u. späte Rassen v. Zuckerrüben 504°.
Vis (G. N.), siehe: Claus (A.).
Vita (A.), Zink- und Bleigehalt v. verbrannten Hohofengasen 549.
Vitali (D.), Schwefelw. v. Tabiano 1075.
Vizern (M.), Best. d. Aschengehaltes im Handelsglycerin 361. — Analyse der Glycerinsorten d. Handels 950.
Völcker (J. A.), Vers. über Ensilage 223.
Vogt (G.), Zus. d. Gesteine für die Porzellanfabrikation in China 451.
Voit (E.), siehe: Bischoff (C. A.).
Voit (F.), siehe: Buchner (H.).
Volhard (J.), Krystallisiertes Quecksilberoxychlorid 496.
Voltmer (L.), Einw. d. Hydroxylamins auf d. Senföle 861.
Vorce (L. D.), siehe: Burton (W. M.).
Vorster (Th.), Entfernung d. Schwefels. aus den gasförm. Salzs. d. Sulfatöfen 744*.
Vosmaer (A.), Romit 1039.
Voswinkel (A.), siehe: Link (A.).
Vrba (C.), Mineralogische Notizen 55. 337.
de Vrij, Zur Prüfung v. Chininum sulfuricum 737.
Vulte (H. T.), siehe: Wells (J. S. C.).

Waals, siehe: Van der Waals.
Wachter (V.), Konst. d. Benzols 457. 505. 561. 617. 849.
Wackenroder (B.), Darst. v. Bariumcarbonat 416*.
Wadsworth (G. H.), Wirk. v. Aldehyden u. Ammoniak auf α-Diketone 118. 890. — Siehe: Japp (F. R.).
Wagner (F.), Düngungsverss. im Donaumoos auf Wiesen u. Ackerland 456°.
Wagner (G.), Tetrabromide d. Diallyls 215.
Wagner (J.), Naphtalin u. seine Derivv. 1. 193. — Unterss. über d. innere Reibung v. Fll. 657.
Wagner (J. J.), Stachys tuberifera 870.
Wagner (K. E.), siehe: Kurloff (M. G.).
Wagner (P.), Düngungsfragen 920.
Wagner (R. L.), Best. d. Stickstoffgehaltes organ. Subst. 729.
Wahl, Reduktion d. Aluminiums 231.
Wahl u. Henius, Pfaundler-Vakuumprozefs 843.
Wainwright (J. H.), Prüfung d. Glycerins 980.
Walden (P.), siehe: Bischoff (C. A.).
Walker (J.), Analyse organ. Kupferverbb. 298. — Löslichk. u. Schmelzwärme 891.
Wallenstein (F.), Kaffeeappreturen 1074.
Waller (E.), Reinigung d. Alkohols für Laboratoriumszwecke 421.
Walls (F.), Milchanalyse 881.
Walter (B.), Brechungsexponenten von Salzlsgg. 890.
Warburg (E.), Theorie d. Volta'schen Elementes 69.
Ward (H. M.), Wurzelknöllchen d. Leguminosen 539.
Warden (C. J. H.), Flasche zur Best. d. spez. Gew. in d. Tropen 10.
Warington (R.), Isolierung d. Nitrifikationsfermentes 774.
Warnecke (L.), Eikonogenentwickler 552.
Warren (H. N.), Bildg. regelmäfsiger Krystalle 86. — Magnesiumbronze 98. — Unters. v. Fleischextrakt 361. — Kurze Übersicht über einige praktische Manipulationen 625. — Kurze Übersicht über praktische Handgriffe 745. — Analyse v. Zinkkupferlegierungen 814. — Wrkg. verzögerter Auflösung 930. — Borsilber 1051. — Siehe: Bentley (W. B.).
Wartha (V.), Avanturinglasuren 777.
Wasbutzki (M.), Einfl. v. Magengärungen auf d. Fäulnis im Darm 402.
Washburn (J. H.) u. Tollens (B.), Rohrzucker d. Maiskorns 549. 1054. — Abscheidung v. krystallisiertem Rohrzucker v. Maiskorne 1036.
Watson (G.), Konst. d. basischen Salze 97. — Beobachtungen über Fällung 858.
Wefers-Bettink (H.), Identitätsreaktion v. Sulfonal 353.
Wegner (R.), Molekularrefraktion d. Haloidsalze d. Lithiums, Natriums u. Kaliums 78.
Wegscheider (R.), Eine Verunreinigung d. käuflichen Bariumcarbonats 212.
Weibull (M.), Krystallographische Unters. v. Benzol- u. Toluolmonosulfonverbb. 249. — Hjelmit 611.
Weigmann (H.), Organismus d. sogenannten langen Milch 431.
Wein (E.), Best. d. Traubenzuckers 980.
Weinschenk (E.), Eine Beryllpseudomorphose 54.
Weir (P. A.), Opiumindustrie im nördlichen Westindien 504°.
Weiske (H.) u. Flechsig (E.), Beigabe v. Ammoniumsalz zu einem an Eiweifs-

stoffen armen, aber an Kohlehydraten reichen Futter 1068.
Weiss (A.), Darmtyphus u. Wasserleitung 868.
Weiss (J.), α- u. β-Homobetaïn 858.
Weifsmann (G.), Best. d. Phosphors im Roheisen, Stahl etc. 191. — Brauderscheinungen in Haufen v. Eisendrehspänen 420.
Wells (H. L.), Sperrylith 337. — Siehe: Dana (E. S.).
Wells (J. S. C.) u. Vulte (H. T.), Trennung u. Erkennung v. Al, Cr, Fe, Co, Ni, Mn, Zn, Ba, Ca, Sr, Mg 192.
Welter (A.), siehe: Claus (A.).
Welzel (O.), siehe: Claus (A.).
Werner (A.), siehe: Hantzsch (A.).
Werner (C.), Verdeutlichung d. Schwefelwasserstoffreaktionen 444.
Werner (E.), siehe: Alexejeff (P.).
Werner (E. A.), Wrkg. v. Benzylchlorid u. Allylbromid auf Thiocarbamid 715. 905.
Wernicke (E.), siehe: Salzmann (H.).
Wetzel (A.), Nachweis d. Kohlenoxydhämoglobins 738.
Wetzke (Th.), Syzygium Jambolana 440.
Weyl (Th.), Teerfarben mit besonderer Berücksichtigung auf Schädlichkeit u. Gesetzgebung 92. — Siehe: Kitasato (S.).
Wichert u. Löffler, Eisenbahnhygiene 868.
Widman (O.), siehe: Söderbaum (H. G.).
Widmer (J.), Bleichen v. Leim, Gelatine u. Blutalbumin 303*. — Best. d. Kohlenstoffs im Graphit 977.
Wiedemann (E.), Kathodo- u. Photolumineszenz v. Gläsern 72.
Wijsman jun. (H. P.), Diastase 682.
de Wilde (P.), Darst. v. Salzs. u. Magnesia aus Chlormagnesium 560*.
Wiley (H. W.), Zus. d. Sorghosamen 222. — Einfl. d. Futters, d. animalischen Idiosyinkrasie u. d. Rasse auf d. Beschaffenheit d. Butter 224. — Best. d. Zuckers 354. — Analyse d. Samens v. Calycanthus glaucus 594.
Wille (N.), Gasarten in d. Blasen d. Fucaceen 1006.
Willgerodt (C. W.), Räumliche Anordnung d. Atome in stickstoffhaltigen Verbb. 662.
Willgerodt (C.), Stereochemie v. Verbb. d. Elemente d. Stickstoffgruppe 1048. —
Willgerodt (C.) u. Schiff (S.), Acetonchloroform, Chlorisobuttersäuretrichlorid u. Acetonchloroformäther 1051.
Williams (D.), siehe: Martin (S.).
Williams (R.), Jodabsorption ätherischer Öle 359. — Prüfung ätherischer Öle 736. — Best. d. Fettss. im Türkischrotöl 743.
Williams (W. L.), Photochemische Wirkungen 434.
Wilson (J. A.), Destillation d. Essigs. 524. — Best. v. Chromat u. Dichromat in einem Gemische 615. — Best. v. W. im Phenol 1081.
Windisch (W.), Unters. v. Weizenmalzen 845.
Winnler (C.), Reduktion v. Sauerstoffverbb. durch Magnesium 377. 464. 791.
Winogradsky (S.), Nitrifikationsorganismen 1061. — Schwefelbakterien 1062.
Wislicenus (W.), Einw. v. Brom auf d. Oxalessigester 17.
Wislicenus (W.) u. Spiro (K.), Einw. v. Anilin auf Oxalessigester u. Methyloxalessigester 316.
Withers (W. A.), Best. der Rohfaser 1032.
Witt (O. N.), Darst. v. Amido-β-naphthol u. α-β-dioxynaphtalindisulfoss. 368*. — Darst. v. Metallbeizen färbenden Azofarbstoffen aus β-Naphtohydrochinonsulfos. 503*. — Darst. v. Metallbeizen färbenden Azofarbstoffen aus α-β-Dioxynaphtalin 559*. — Darst. v. α-β-Dioxynaphtalin-β-monosulfos. 782*.
Wladesco, Bestandteile d. Holzgeistes 960.
Wolffenstein (R.), Unters. einiger Kaffeepräparate 606.
Wolfmann (J.), ' einsäurebest. 545.
Woll (F. W. A.), Milchfettbest. 545.
Wollny (E.), Einfl. d. Pflanzendecke u. d. Beschattung auf d. physikalischen Eigenschaften d. Bodens 456°. — Verhalten d. atmosphärischen Niederschläge zu Pflanze u. Boden 1066. — Einfl. d. Farbe d. Bodens auf dessen Feuchtigkeitsverhältnisse u. Kohlensäuregehalt 1067.
Wollny (R.), Margaringesetz 134.
Wooldridge (L. C.), Koagulationsfrage 171.
Woy (E. F. R.), Atherisches Öl d. Massoyrinde 536.
Wülfing (E. A.), Rascher Wechsel d. Beleuchtung am Mikroskop 745.
Würtz (O.), siehe: Claus (A.).
Wulf (L.), Krystallstrukturtheorie 51.
Wurm (A.), Benzenylazoximmethenylcarbons. 269.
Wynne (A. J.), Maßanalytische Best. v. Ferrum reductum 1079.
Wynne (W. P.), s. Armstrong (H. E.).
Wyrouboff (G.), Saures Cersulfat 156. — Krystallform d. Salols 316. — Obsidian v. Obok 339. — Krystallform einiger Salze 375. — Einige Sulfate d. Magnesiumreihe 375. — Trimesinsäuretriäthylester 376. — Neue Verbb. d. Thalliums 575.

Yeates (W. S.), Pseudomorphosen v. gediegenem Kupfer nach Kupferlasur 54.

Young (W. S.), Löslichkeit d. Aluminiumphosphats in Essigs. unter besonderer Berücksichtigung d. Thonerdebest. in Mehl, Brot etc. 835. — Löslichkeit v. Aluminiumphosphat in Essigs. und Best. d. Al. 1014.
Younger (W.), Analyse d. Deacongase 811. — Best. d. Arsens. 813.
Yvon, Unterscheidungsreaktionen d. α- u. β-Naphtols 1000.

Zacransky-Mach, Malzkeimanalysen 776.
Zaertling (R.), Derivv. d. Nitro-β-naphtochinons 482.
Zaleski (St. S.), Makro- u. mikrochemische Eisenreaktion 835.
Zaljesky (J.), siehe: Bogussky (J. G.).
Zaloziecki (R.), Best. d. Ferrocyansalze u. d. Gehaltes d. Blutlaugenschmelze 878. — Neuer Indikator: α-Naphtolbenzeïn 1011.
Zanetti (C. U.), Derivv. d. tertiären Pyrrole 964. — Siehe: Ciamician (G.).
Zanner (A.), Isobutyraldehyd u. Bernsteins. 421.
Zarniko (C.), Diphtheriebacillus 49.
Zatti (C.), siehe: Ciamician (G.).
Zechini u. Silva, Das Gipsen d. Weines 782.
Zeisel (S.), siehe: Herzig (J.).
Zelinsky (N.), Methylenmalonsäureäthyläther u. sein dimeres Polymer 312. — siehe: Krapivin (S.).
Zelinsky (N.) u. Feldmann (M.), Symmetrisches Diphenyltrimethylencyanid u. symmetrische Diphenylglutars. 318.
v. Zepharovich (V.), Krystallformen einiger organischer Verbb. 248. — Trona, Idrialin u. Hydrozinkit 611.
Ziegler (A.), Best. d. wesentlichen Bestandteile d. metallischen Wolframs 98. 352. — Best. v Aluminium in Ferroaluminium u. Aluminiumstahl 813.
Zierfuss (A.), Darst. v. Erregungspasten für Trockenelemente 301*.
Zimmer (H.), Einw. v. Aldehyden auf Benzenylamidoxim 270.
Zincke (Th.), Einw. v. Chlor auf Chinonoxime 1058.
Zincke (Th.) u. Campbell (C.), Azimidoverbb. 531.
Zincke (Th.) u. Cooksey (Th.), Tetrachlor-α-diketohydronaphtalin 534.
Zincke (Th.) u. Kegel (O.), Einw. v. Chlor auf Phloroglucin 529.
Zincke (Th.) u. Küster (F.), Einw. v. Chlor auf Brenzkatechin u. o-Amidophenol 799.
Zinckeisen (W.), Oxalendiamidoxim u. Oxalenanilidoximamidoxim 266.
Zopf, Eine neue Quelle d. Oxals, 47.
v. Zotta (V.), Zinksulfhydrat 97.
Zübzer (M.), siehe: Proskauer (B.).
Zuschlag (G.), siehe: Claus (A.).
Zuurdeeg (J.), siehe: Klinger (H.).

# II. Sachregister.


Abdampfen, Unterbrechung (Ray, F. E.) 202.
Absorptionsrohr, stehendes (Stolba, F.) 244.
Abwässer, Unters. (König, J.) 604; u. Beurteilung (Schreib, H.) 743. — Reinigung (Schreib, H.) 867.
Acenaphten (Übers.) 4.
Acenaphtylen (Übers.) 4.
Acetacylsäure (Hill, H. B. u. Hendrixson, W. S.) 675.
Acetaldehyd, Kondensation mit Bernsteins. (Fränkel, J.) 885.
Acetamidophenyläthylhydrazin (Hempel, A.) 761.
Acetamido-phenyldisulfid (Leuckart, R.) 759.
— thiophenol (Leuckart, R.) 759.
Acetanilid, Prüfung (Ritsert, E.) 1080.
Acetol (Perkin jr., W. H. u. Tingle, J. B.) 100.
Aceton, Best. durch Jodoform (Arachequesne, G.) 837. — Best. im Methylalkohol (Vignon, L.) 880.
Aceto-naphtol (Übers.) 5.
Aceton-chloroform (Willgerodt, C. u. Schiff, S.) 1051.
— chloroformäther (Willgerodt, C. u. Schiff, S.) 1051.
— nitrophenylhydrazin (Bichler, A. u. Brodsky, S.) 34.
— oxaläther, Umwandlung in symmetrische Oxytoluyls. (Claisen, L.) 262.
Acetonylacetoxim (Ciamician, G. u. Zanetti, C. U.) 256.
Aceto-toluon (Claus, A.) 937.
— valerians. (Perkin jr., W. H.) 101.
Acetoxime, Einw. v. Phenylisocyanat (Goldschmidt, H.) 268.
Acetoxylon (Claus, A.) 937.
Acetyl-aceton, Einw. v. Sulfurylchlorid (Combes, A.) 857.
— adipinsäureäther (Perkin jr., W. H.) 101.
— äthylphenylhydrazin (Heinz, R.) 488.
— — — dimethylchinolin (Marckwald, W.) 946.
— — diphenylurethan (Leuckart, R.) 905.
— anisol (Gattermann, L., Ehrhardt, R. u. Maisch, H.) 995.
Acetyl-carbinol (Perkin jr., W. H. u. Tingle, J. B.) 100.
— cincholaipon, Krystallform (Lippitsch, K.) 14.
— cotarnlakton (Roser, W.) 43.
— cyanessigsäureester, Derivv. (Held, A.) 101.
— dekahydrochinolin (Bamberger, E. u. Lengfeld, F.) 1027.
— diäthylcaprons. (Kipping, F. S. u. Perkin jr., W. H.) 523.
— — oxim (Kipping, F. S. u. Perkin jr., W. H.) 523.
— lävulins. (Bredt, J.) 992.
— malonsäureäther, Einw. v. Benzamidin (Pinner, A.) 476.
— naphtyl-äthyläther (Gattermann, L., Ehrhardt, R. u. Maisch, H.) 995.
— — methyläther (Gattermann, L., Ehrhardt, R. u. Maisch, H.) 995.
— phenanthrachinol (Japp, F. R. u. Klingemann, F.) 715.
— phenetol (Gattermann, L., Ehrhardt, R. u. Maisch, H.) 995.
— phenole (Nencki, M.) 585.
— phenyl-carbizin (Heinz, R.) 488.
— — hexamethylencarbons. (Kipping, F. S. u. Perkin jr., W. H.) 114.
— — hydrazin (Kobert, R.) 487; (Maragliano, E.) 488; (Heinz, R.) 488.
— — sulfocarbizin (Heinz, R.) 488.
— resorcindiäthyläther (Gattermann, L., Ehrhardt, R. u. Maisch, H.) 995.
— resorufin (Nietzki, R., Dietze, A. u. Mäckler, H.) 31.
— succinenylamidoxim, Krystallform (Fock, A.) 253.
— trimethylencarbonsäureäther (Perkin jr., W. H.) 101.
— valeriansäureäther (Perkin jr., W. H.) 101.
— zahl, Benedikt's (Lewkowitsch, J.) 1061.
Acetylen, Kondensation mit Benzol (Schützenberger, P.) 994.
— dicarbonsäureäther (Buchner, E.) 34.
— tetracarbonsäureester (Jackson, C. L. u. Moore, G. D.) 675.

Acetylidennitrophenylhydrazin (Bischler, A. u. Brodsky, S.) 34.
Acidum carbol. liquef., Prüfung (Loof, G.) 1080.
Ackererde, Absorption des $NH_3$ (Schloesing, Th.) 778. — Best. d. Kalis u. d. Humus (Raulin, J.) 615. — Nitrifikation u. Denitrifikation (Leone), Th.) 1068. — Wechselwrkg. mit d. atmosphärischen Ammoniak (Berthelot; Schlösing, Th.) 922.
Aconitsäure, Einw. v. $PCl_5$ (Klimenko, E. F. u. Buchstab) 527. — Synthese, Acetylendicarbons. (Lovén, J. M.) 215.
Adenin (Bruhns, G.) 469.
Adular (Lacroix, A. u. Baret, Ch.) 654.
Ägirin (Termier, P.) 875.
Ägyptischblau (Lunge, G.) 367.
Äpfelsäure, Best. (Ganz, R.) 359. — Einw. auf Natriummolybdat (Gernez, D.) 17. — Verbb. mit d. Molybdaten v. Lithium u. Magnesium (Gernez, D.) 755.
Äthandichinolylin (Comey, A. M.) 1001.
Äthenyl-bromtoluylenamidin (Hartmann, A.) 966.
— diphenylamidin (Mabery, Ch. F. u. Krause, A. H.) 254.
— ditolylamidin (Mabery, Ch. F. u. Krause, A. H.) 254.
— tricarbonsäureester, substituierte, physikalische Konstanten (Bischoff, C. A. u. Walden, P.) 755.
— trinaphtol (Übers.) 4.
Ätheräthylidenmilchs. (Willgerodt, C. u. Schiff, S.) 1052.
Ätherbildg., Geschwindigkeit (Conrad, M. u. Brückner, C.) 307; (Hecht, W., Conrad, M. u. Brückner, C.) 1046.
Ätherisches Öl v. Daucus Carota (Landsberg, M.) 486.
Ätherisobutyrtrichloridisobuttersäureäthylester (Willgerodt, C. u Schiff, S.) 1052.
Äthoxy-akryls. aus α-Dichlorpropions. (Otto, R.) 992.
— benzanilid (Leuckart, R.) 905.
Äthoxyl-hydrocotarninmethyljodid (Roser, W.) 44.
— phenylmerkaptan (Leuckart, R.) 759.
Äthyl-acetanilid (Pictet, A.) 478.
— alkohol, Mischungen mit W. (Farrington, Th.) 960.
— allylthioharnstoff (Hecht, O.) 585.
— anilin (Pictet, A.) 477.
— azimido-benzol (Hempel, A.) 761.
— — toluol (Zincke, Th. u. Campbell, C.) 532.
— benzol, Einw. v. Äthylmalonylchlorid (Béhal, A. u. Auger, V.) 524. — isomere Derivv. (Suida, W.) 24. — Molekularvolum (Sakurai, J.) 426.
— benzylanilinsulfos. (Michaelis, A. u. Godchaux, E.) 677.
— bernsteinsäure (Fränkel, J.) 886; (Bischoff, C. A. und v. Kuhlberg, A.) 752; (Bischoff, C. A. u. Mintz, N.) 753.
Äthyl-chavicol (Eykman, J. H.) 45.
— cumarin (Brown, H. C.) 526.
— cumar-oxim (Aldringen, F.) 120.
— — oximacetyläther (Aldringen, F.) 120.
— — phenylhydrazid (Aldringen, F.) 120.
— diäthylbenzoylmethan (Béhal, A. und Auger, V.) 524.
— diamidotoluol (Zincke, Th. u. Campbell, C.) 532.
— dimethylbernsteins. (Bischoff, C. A. u. Mintz, N.) 753.
— fluorid (Moissan, H) 338.
— formanilid (Pictet, A.) 477.
— hydrasteïn (Freund, M. u. Rosenberg, A.) 646.
— hydrastin (Schmidt, E.) 485; (Freund, M. u. Rosenberg, A.) 646.
— imidoäthylphenylcarbaminthioäthyl (Bertram, A.) 940.
— isocyanursäureester, DD. (Krapirvin, S. u. Zelinsky, N.) 527.
— itamals. (Delisle, A.) 387.
— malonylchlorid, Einw. auf Äthylbenzol (Béhal, A. u. Auger, V.) 524; auf aromatische Kohlenwasserstoffe (Béhal u. Auger) 421.
— methyl-ammoniumplatinchlorid, Krystallform (Lippitsch, K.) 14.
— — pyrrolidoncarbonsäureamid (Kühling, O.) 757.
— parakons. (Delisle, A.) 387.
— phenylendiamin (Hempel, A.) 761.
— phenylnaphtalinazammoniumjodid (Zincke, Th. u. Campbell, C.) 533.
— propylthioharnstoff (Hecht, O.) 585.
— rosindulin (Fischer, O. u. Hepp, E.) 997.
— sulfonatriumcyamid (Hebenstreit, P.) 479.
— sulfos., neue Darstellungsweise (Mayer, F.) 897.
— tartrat, Verhalten gg. Natrium- u. Kaliumäthylat (Mulder, E.) 467.
— toluol, Molekularvolum (Sakurai, J.) 426.
— tolyl-semithiocarbazid (Dixon, A. E.) 677.
— — sulfon (Otto, R.) 106.
— xanthogensäure-phenylester (Leuckart, R.) 759.
— — tolylester (Leuckart, R.) 759.
— — xylylester (Leuckart, R.) 759.
— xylenol (Stahl, J.) 859.
— xylole (Stahl, J.) 859.
— xylolsulfamid (Stahl, J.) 860.
— — sulfos. (Stahl, J.) 860.
Äthylen-bromid, Einw. v. $NH_3$ (Galewsky, P.) 962.
— diamindi-bromopraseokobaltsalze (Jörgensen, S. M.) 1054.
— — chlorpraseokobaltchlorid (Jörgensen, S. M.) 1054.
— diphenylsulfon (Otto, R.) 105. 106.

Äthylen-ditolylsulfon (Otto, R.) 106.
— kohlenwasserstoffe, Chlorierung u. Bromierung (Kondakow, J.) 14; (Lwow, M.) 15.
— milchsäure aus Fleischextrakten (Klimenko, E.) 254.
— naphtalin (Übers.) 4.
— phenylhydrazinbernsteins. (Heinz, R.) 488.
— selenharnstoff (Baringer, W.) 861.
— thioharnstoffbromhydrat (Gabriel, S.) 258.
Äthyliden-chlorphenylsulfon (Otto, R.) 105. 106.
— chlortolylsulfon (Otto, R.) 106.
— tolylsulfon (Otto, R.) 105.
Atznatron, Fabrikation (Lunge, G.) 366.
Affinität, chemische (Muir, M. M. P.) 206.
— koëffizienten (Conrad, M. u. Brückner, C.) 307. — Best. (Hecht, W., Conrad, M. u. Brückner, C.) 1046.
Aikinit (Miers, H. A.) 287.
Akkumulatoren, Theorie (Streintz, F.) 69.
Akroleïn, Hydrogenierung (Griner) 313.
Akrose, Konst. (Fischer, E.) 642.
Aktinomyces, Reinkultur (Bujwid, O.) 434.
Alanin, Bildungs- u. Verbrennungswärme (Berthelot u. André) 986. — Einw. v. Äthyljodid (Duvillier, E.) 963.
Alaun, Bildung v. Krystallen (Warren, H. N.) 86.
Albit v. Llano County (Hidden, W. E. u. Mackintosh, J. B.) 281.
Albumin, aschefreies, Darst. u. Eigenschaften (Harnack, E.) 125. — Cyanreaktion (Gnezda, J.) 1031. — Nachweis u. Best. mit Trichloressigs. (Boymond) 856. — Schwefelgehalt (Harnack, E.) 395. — Verbrennungswärme (Berthelot u. André) 1017.
Albuminoidsubstanzen d. Hühnereiweifses (Corin, G. u. Bérard, E.) 126.
Albuminurie, physiologische (Malfatti, H.) 174.
Albumosen, Cyanrecktion (Gnezda, J.) 1031. — Reaktionen (Neumeister, R.) 814.
Aldehyd, Nachweis im Chloroform (Ritsert, E.) 815.
Aldehyde d. Hydrozimmtsäurereihe (v. Miller, W. u. Rohde, G.) 968.
Aldoxime, Einw. v. Phenylisocyanat (Goldschmidt, H.) 268.
Alizarinblaumonosulfos., Darst. (Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.) 702*.
Alkalien, Ausscheidung (Beckmann, W.) 913. — Best. in Ggw. v. Sulfiten (Grant, J. u. Cohen, J. B.) 543.
Alkali-metalle, Verbb. mit Ammoniak (Roozeboom, H. W. B.) 667; (Moutier, J.) 851.
— sulfate, Darst. (Chem. Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer) 302*.
Alkaloid d. Eibenbaumes (Hilger, A. u. Brande, F.) 680.
Alkaloide in keimenden Samen (Heckel, E.) 429. — Nachweis durch Ammoniumsulfotellurat (Brociner, A.) 1079. — d. Wurzel v. Stylophoron diphyllum u. Chelidonium majus (Selle, F.) 220.
Alkannafarbstoff, Nachweis (Bujard, A. u. Klinger, A.) 446.
Alkohol, fünfatomiger (Dubinević, V.) 15. — fünfwertiger, aus Diallylcarbinol (Reformatzky, S.) 381. — Methode zur Tritation durch Chroms. (Bourcart, R.) 547. — Reinigung (Waller, E.) 421. — Umwandlung in Aldehyd durch d. Sorbilz (Linossier, G. u. Roux, G.) 1002.
Alkohole, primäre, Einw. d. HBr u. $H_2SO_4$ (Niemilowicz, L.) 580.
Alkoxylquartenylsäure-äthyläther (Enke, E.) 709.
— isobutyläther (Enke, E.) 709.
— methyläther (Enke, E.) 709.
— propyläther (Enke, E.) 709.
Alkyl-acetanilide (Pictet, A.) 477.
— formanilide (Pictet, A.) 477.
— hydrastine (Schmidt, F.) 968.
— oxylquartenylsäureäther (Enke, E.) 706.
— phenylendiamine (Hempel, A.) 761.
— verbb., phosphorigsaure (Jaehne, O.) 961.
Allaktit v. Långban (Sjögren, A.) 694.
Allonit v. Llano County (Hidden, W. E. u. Mackintosh, J. B.) 282.
— verwachsung mit Epidot in Gesteinen (Hobbs, W. H.) 288.
Alloxan, Verbb. mit d. Pyrazolbasen (Pellizzari, G.) 257.
Allyl-äthylbernsteinss. (Hjelt, E.) 16.
— amin, Derivv. (Paal, C. u. Hermann, C.) 216.
— derivv., Umwandlung in Propenylbenzolderivv. (Eykman, J. F.) 901.
— diacetylcarbinol, Einw. v. HClO (Reformatzky, S.) 18.
— dimethylcarbinol, Einw. v. HClO (Reformatzky, S.) 18.
— dipropylcarbinol, Einw. v. HClO (Reformatzky, S.) 18.
— harnstoffe, Umlagerung in isomere Basen (Gabriel, S.) 258.
— jodid, Einw. v. Natriumäthylat (Conrad, M. u. Brückner, C.) 307.
— methylpropylcarbinol, Einw. v. HClO (Reformatzky, S.) 18.
— naphtylthioharnstoff (Prager, B.) 35.
— phenol (Eykman, J. H.) 44.
— phenylsemithiocarbazid (Dixon, A. E.) 677.
— phtalimid (Neumann, A.) 861.
— propylenthioharnstoff (Hirsch, Ph.) 556.
— thiouramidozimmts. (Rothschild, F. W.) 905.
— tolylthioharnstoff (Prager, B.) 35.

Allyl-trimethylammoniumverbb. (Partheil, A.) 313.
Allylen, Verflüssigung (Moltschanovsky, N.) 520.
Aloïn (Groenewold, E.) 649.
Aluminium, Best. in Ferroaluminium und Aluminiumstahl (Ziegler, A.); kleiner Mengen in Eisen u. Stahl (Stead, J. E.) 293. — Darst. (Rogers, A. J.) 86; (Grabau, L.) 96*; Darst. aus d. Oxyden (Knöfler, O. u. Ledderboge, H.) 302*. — Einw. v. Salpeters. (Ditte, A.) 930; d. Schwefels. (Ditte, A.) 794. — Gewinnung (The Alliance Aluminium Company Limited) 783*. — Lösungsgeschwindigkeit in Ätzalkalien (Bogussky, J. G. u. Zaljesky, J.) 576. — Nachweis u. Trennung (Wells, J. S. C. u. Vulte, H. T.) 192. — Reduktion (Wahl) 231. — Trennung (Pawlow, M. E.) 444. — Verteilung in d. Pflanzen (Ricciardi, L.) 768. — Verwendung im Eisenhüttengewerbe (Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft zu Berlin) 779.
— chlorid, Einw. auf organische Körper 518. — Molekulargröfse (Nilson, L. F. u. Pettersson, O.; Friedel, C.) 418.
— fluorid, Elektrolyse (Minet, A.) 668. — Neutralisationsphänomene (Petersen, E.) 892.
— legierungen, Fabrikation durch Elektrizität (Dagger, H. J.) 1016°.
— oxyd, Elektrolyse (Minet, A.) 668.
— phosphat, Löslichkeit in Essigs. (Young, W. C.) 835. 1014.
Amethylcamphophenolsulfon (Cazeneuve, P.) 1025.
Amido-acetylcyanessigäthylester (Held, A.) 101.
— äthylschwefels., Krystallform (Fock, A.) 252.
— anilidobenzoës. (Schöpff, M.) 259.
— azotoluol (Zincke, Th. u. Campbell, C.) 532.
— azoverbb. (Goldschmidt, H. u. Rosell, Y.) 713.
— benzamidothymol (Mazzara, G.) 1021.
— benzidin (Täuber, E.) 763.
— benzoësäuren, Neutralisationswärme (Alexejeff, P. u. Werner, E.) 78. — Einw. auf d. tierischen Organismus (Gibbs, W. u. Hare, H. A.) 181. — Lösungs- u. Verbindungswärme (Alexejeff, P. u. Werner, E.) 159.
— benzyl-alkohol, Derivv. (Söderbaum, H. G., u. Widman, O.) 260.
— — phtalimidin (Hafner, A.) 586.
— bromchinolin (Claus, A. u. Zuschlag, G.) 123.
— butters. (Gabriel, S.) 254. — Einw. v. Äthyljodid (Duvillier, E.) 963.
— chinone (Kehrmann, F.) 901. 995.
— chlortetroxybenzol (Kehrmann, F. u. Tiesler, W.) 115.
Amido-chrysen (Abegg, R.) 764; (Bamberger, E. u. Burgdorf, C.) 865.
— dimethylchinolin (Marckwald, W.) 945.
— dioxynaphtalindisulfos. (Witt, O. N.) 368*.
— diphenylamin (Heucke, C.) 474.
— gruppe, Ersatz durch Rhodan (Gattermann, L. u. Haussknecht, W.) 762.
— heptamethylen (Markownikoff) 712.
— mercaptane d. Fettreihe, Anhydrobasen (Gabriel, S. u. Heymann, Ph.) 468.
— naphtalin-disulfos. (Armstrong, H. E. u. Wynne, W. P.) 645.
— — sulfamid (Ekbom, A.) 1000.
— naphtol, Darst. aus Naphtalidinsulfos. (Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation) 301*.
— — disulfos, (Witt, O. N.) 368*.
— naphtophenazin (Fischer, O. u. Hepp, E.) 903.
— naphtylphenylharnstoff (Goldschmidt, H. u. Rosell, Y.) 714.
— oxychinolin (Lippmann, E. u. Fleissner, F.) 123.
— paraldimin (Curtius, Th. u. Jay, R.) 762.
— phenol. Carbonss. (Gesellschaft für chemische Industrie) 784*. — (Riedel, J. D. 304*. — Einw. v. Chlor (Zincke, Th. u. u. Küster, F.) 799.
— phenole, alkylierte, Darst. (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 303*. — Darst. (Leonhardt, A. & Co.) 455*.
— phenyl-äthylhydrazin (Hempel, A.) 761.
— — disulfid (Leuckart, R.) 760.
— — enchinaldin (Schiff, H. u. Vanni, A.) 942.
— — rosindulin (Fischer, O. u. Hepp, E.) 1023.
— — tolylamin (Reichold, A.) 473.
— propiophenon (Schmidt, Ch.) 264.
— propyl-mercaptan (Gabriel, S. u. Lauer, W. E.) 389.
— — mercaptan (Lauer, W. E.) 899.
— — schwefels. (Gabriel, S. u. Lauer, W. E.) 389.
— — sulfos. (Gabriel, S. u. Lauer, W. E.) 389; (Lauer, W. E.) 899.
— salicyls. (Limpricht, H.) 29.
— säuren, Einw. v. Äthyljodid (Duvillier, E.) 963.
— thiophenol (Leuckart, R.) 759.
— thymol (Kehrmann, F.) 259.
— tolylphenylharnstoff (Goldschmidt, H. u. Rosell, Y.) 714.
— trimethylanthrachinon (Elbs, K.) 483.
— xylylmethylketol (Claus, A.) 1057.
— zimmts., Harnstoffderivv. (Rothschild, F. W.) 905.
Amidoxime (Tiemann, F.) 266. 269; (Hochheim, P.) 939. — Verhalten gg. Diazobenzolverbb (Stieglitz, J.) 270.
Aminäthylendiaminchloropurpureokobaltchlorid (Jörgensen, S. M.) 1054.

Amine, aromatische, Reaktion (Ritsert, E.) 734. — aromatische, tertiäre, Einw. v. Thionylchlorid (Michaelis, A. u. Godchaux, E.) 676. — neue, Darst. mittels Phtalimidkalium (Schmidt, Ch.) 939. — primäre, Gewinnung (Schmidt, Ch.) 939.
Ammelin (Smolka, A. u. Friedreich, A.) 900.
Ammoniak, atmosphärisches, Absorption durch d. Ackererde (Schloesing, Th.) 773. — bessere Verwertung (Bunte, H.) 554. — Best. nach Ruffles Methode (Buchan, A.) 1079. — Bildg. auf Kosten d. Ackererde u. d. Pflanzen (Berthelot) 774. — Emissionsspektrum (Magnanini, G.) 456°. — Gewinnung aus Chlorammonium (Aktien-Gesellschaft Deutsche Solvay-Werke) 415*. — Gewinnung bei d. Wassergasbereitung (Lunge, G.) 366. — katalytische Bildg. aus Nitraten (Loew, O.) 790. — Nitrifikation (Schlösing, Th.) 188. — Verbb. mit d. Alkalimetallen (Roozeboom, H. W. B.) 667; mit Alkalimetallen (Moutier, J.) 851; mit Bor- u. Silciumchlorid (Besson, A.) 790. — Verb. mit Chlor- u. Bromsilicium (Besson) 573.
— soda, Fabrikation (Lunge, G.) 365; (Schreib, H.) 883.
Ammonium, chlorfumarsaures, Krystallform (Muthmann, W.) 12. — Sulfotellurat als Reagens auf Alkaloide (Brociner, A.) 1079.
— borfluorid (Stolba, F.) 211.
— chlorid, neue Krystallform (Geisenheimer, G. u. Leteur, F.) 794.
— fluoroxymolybdate (Mauro, F.) 1019.
— hypochlorit (Grofs, C. F. u. Bevan, E. J.) 667.
— jodidlsgg., Entfärbung (Souchaire; Bayet) 1048.
— nitrat (Roth, C.) 96*. — Darst. (Carez, E.) 64*. — geschmolzenes (Mathieu-Plessy, E.) 978.
— salz, eiweifsparende Wrkg. (Weiske, H. u. Flechsig, E.) 1068.
— sulforutheniat als Reagens für Alkaloide (Brociner, A. L.) 299.
— thiosulfat, Krystallform (Fock, A. u. Klüfs, K.) 211.
Ammonverbb., magnetisches Drehungsvermögen (Perkin, W. H.) 77.
Amphibolführende Gesteine im südwestlichen Schweden (Swedmark, E.) 700.
Amylalkohol, tertiärer (Kondakow, J.) 311.
Amylamine, Chlorderivv. (Berg, A.) 962.
Amylen aus tertiärem Amyljodid (Kondakow, J.) 520.
Amylin (O'Sullivan, C.) 584.
Amyloine (Brown, H. T. u. Morris, G. H.) 845.
Amylon (O'Sullivan, C.) 584.
Anaëroben (Kitasato, S. u. Weyl, Th.) 684.
Analcim (Heddle, M. F.) 286.
Anbauversuche mit verschiedenen Zuckerrübenspielarten (Märcker, M. u. v. Dunker, A.) 616°.
Andalusit (Genth, F. A.) 280; (Michel-Levy, A. u. Termier, P.; Lacroix, A.) 340. — v. Ariège (Lacroix, A.) 653.
Angelicas., Derivv. (Melikoff, P. u. Petrenko-Kritschenko, P.) 854
Anhydro-anisylphenylthiouramidoxim (Hochheim, P.) 939.
— glykolylphenylglycin (Abenius, P. W.) 119.
— oxycampherons., Krystallform, Äthylester (v. Zepharovich, V.) 249.
Anilide (Pictet, A.) 477.
Anilido-benzoës. (Schöpff, M.) 259.
— chinon (Kehrmann, F.) 901.
— — dianil (Fischer, O. u. Hepp, E.) 999.
— dinitrobenzylmethylketon (Jackson, C. L. u. Moore, G. D.) 935.
— phenylrosindulin (Fischer, O. u. Hepp, E.) 998.
— propylphtalimid (Goldenring, A.) 993.
— triphenylpyrrol (Japp, F. R. u. Klingemann, F.) 20.
Anilin, Einw. auf Benzolhexachlorid (Mehr, P.) 713. — Einw. auf Oxalessigester u. Methyloxalessigester (Wislicenus, W. u. Spiro, K.) 316. — Umwandlung in Diphenyl (Gattermann, L.) 1000. — Verhalten zu d. Substitutionsprodd. d. Oxybenzoës. (Limpricht, H.) 29; (Seifert, R.) 472.
Aniline (Bamberger, E. u. Lengfeld, F.) 1026.
Anilmethyloxalessigester (Wislicenus, W. u. Siro, K.) 317.
Anis-aldehyd Kondensation mit Bernsteins. (Fittig, R.) 885. — Kondensation mit Bernsteins. (Politis, J.) 526.
— amidin (Tafel, J. u. Enoch, C.) 477.
— amidsilber (Tafel, J. u. Enoch, C.) 476.
— imidoäthyläther (Tafel, J. u. Enoch, C.) 476.
— säure (Politis, J.) 527.
— — methyläther, Wärmewert (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 80.
Anisol, Chlorierung (Hugounenq, L.) 27.
Anisodus luridus, Bestandteile (Siebert, C.) 652.
Anisyl-amidoxim (Hochheim, P.) 939.
— azoxim-äthenyl (Hochheim, P.) 939.
— — propenylcarbons. (Hochheim, P.) 939.
— brombutyrolakton (Politis, J.) 527.
— butyrolakton (Politis, J.) 527.
— dithiocarbaminsäureäthylenäther, Krystallform (Fock, A.) 252.
— imidoximcarbonyl (Hochheim, P.) 939.
— isocrotons. (Fittig, R.) 885; (Politis, J.) 526.
— nitril (Hochheim, P.) 939.
— phenyluramidoxim (Hochheim, P.) 939.
— uramidoxim (Hochheim, P.) 939.
Annit (Clarke, F. W.) 60.
Anthochroit (Igelström, L. J.) 337.

Anthracen (Leuckart, R.) 903. — höchste Hydrüre (Lucas, L.) 39. — Homologe (Elbs, K.) 320. 483.
— dicarbons. (Elbs, K.) 321.
— tricarbons. (Elbs, K.) 483.
Anthrachinon, homologe (Elbs, K.) 320. 483.
— dibromid, Krystallform (Fock, A.) 252.
— dicarbons. (Elbs, K.) 321.
— dichlorid, Krystallform (Fock, A.) 252.
— tricarbons. (Elbs, K.) 483.
Anthrarobin (Mühe, H.) 918.
Antibakterikon (Keutmann, L.) 436.
Antifebrin, Prüfung (Ritsert, E.) 1080. — Unterscheidung v. Phenacetin (Hirschsohn, E.) 649.
Antimon, analytische Beiträge (Thiele, J.) 877. — Best. (Beilstein, F. u. v. Blaese, O.) 350. — Sulfate (Adie, R. H.) 418. — Trennung u. Best. (Brand, A.) 140.
— doppelsalze (v. Rad, A. u. Hauser, G.) 560*.
— saure Salze (Ebel, F.) 377.
— wasserstoffgas (Brunn, O.) 246.
Antipyretica (Heinz, R.) 489. — neue (Gerber, P.) 971.
Antipyretische Versuche (Unverricht) 488.
Antipyrin (Obenaus) 487; (Heinz, R.) 489. — Ausscheidung durch d. Brustdrüse (Pinzani, E.) 969. — Einfl. auf d. Löslichkeit des Chinins (Triulzi) 648. — Einw. auf Chloralhydrat (Reuter, L.) 649. — Nachweis im Harne (Mercier) 737. — Unterss. (Arzberger) 647. — Verbb. mit Chloralhydrat (Béhal, A.) 972.
Antiseptica (Geppert, J.) 537.
Antiseptik (Bircher) 916.
Antithermin (Kobert, R.) 487.
Apatit (Lacroix, A. u. Baret, Ch.) 654; (Stelzner, A.) 655. — v. Pisek (Vrba, C.) 55.
Apfelmoste, Rohrzuckergehalt (Kulisch, P.) 842.
Apfelweine, Zus. (Kulisch, P.) 842.
Apiol (Ginsberg, J.) 586; (Eykman, J. F.) 901. — (Ciamician, G. u. Silber, P.) 965.
Aponsäure (Ginsberg, J.) 586.
Apophyllit (Cesaro, G.) 340; (Egermann, J.) 697.
Apparat zur Analyse d. Industriegase (Schmidt, O.) 1077. — zur Best. d. DD. bei geringem Druck (Eykman, J. F.) 6; d. DD. nach Hofmann (Easterfield, T. H.) 11; v. $H_2S$ (Haberman, J.) 245; d. Schmelzpunktes (Christomanos, A. C.) 1045; d. spez. Gew. v. Fll. u. Gasen (Eichhorn, A.) 245; des Wassergehaltes von Holzstoff etc. (Knöfler) 202. — zur Darst. v. Chlor (Klason, P.) 571. — zur Erhaltung konstanter Konzentration v. Salzlsgg. (Förster, O.) 1043. — zur fraktionierten Destillation im Vakuum (Gautier, H.) 8; (Fuchs, F.) 1044; unter vermindertem Druck (Valenta, E.) 625. — zum Kalibrieren v. Glasröhren (Raikow, P. N.) 630. — zur Kontrolle d. Ganges d. Gasgeneratoren (Thörner, W.) 196. — zur technischen Gasanalyse (Leybold, W.) 1078. — zur ununterbrochenen Best. d. spez. Gew. v. Fll. (v. Divis, J. V.) 245. — zur Entwickelung v. Gasen aus Fll. (Raikow, P. N.) 623. — fürs Laboratorium (Sauer, E.) 1045.
Apparate, neue, für chemische Laboratorien (Stutzer, A.) 1041. — zur Reinigung v. Quecksilber (Schrödter, P. u. Schrödter A. W.) 367*.
Arabinon (Sullivan, C. O.) 316. 469. 584.
Arabinose (Sullivan, C. O.) 316. 469.
Arăoxen (Pisani, F.) 339; (v. Sandberger, F.) 609.
Aragonit, zinkhaltiger von Tarnowitz (Traube, H.) 55.
Aricin (Moissan, H. u. Landrin, E.) 719.
Aristol (Eichhoff, P. J.) 487; (Goldmann, F.; Ritsert, E.) 648.
Aromatische Verbb., Neutralisationswärme (Alexejeff, P. u. Werner, E.) 78.
Arsen, allotropische Zustände (Berthelot, u. Engel) 791. — analytische Beiträge Thiele, J.) 877. — gediegen, v. Colorado (Hersey, C.) 653. — Nachweis in gerichtlichen Unterss. (Van Itallie, L.) 361; geringer Mengen (v. Klobukow, N.) 976. — Reaktionen (Loof, G.) 1078. — schnelle Best. (Boam, F. W.) 1012. — Trennung v. Kupfer (Mac Cay, L. W.) 926.
— fluorür (Moissan, H.) 417.
— säure, Best. (Younger, W.) 813.
— trichlorid, Erstarrungspunkt (Besson) 154.
— verbb. (Preis, K.) 1049.
— wasserstoffgas (Brunn, O.) 246.
Arseniate v. K u. Mg (Lefèvre, C.) 667.
Arseniopleït (Igelström, L. J.) 872.
Arterienblut, Gehalt an Trockensubstanz u. Fett (Röhmann, F. u. Mühsam, J.) 398.
Artesische Brunnen v. Willebroeck (Klement, C.) 727.
Arzneimittel, neuere, Nutzen (Obenaus) 487.
Asaron, Konst. (Eykman, J. F.) 271.
Asche, Best. im Rohzucker (Minor, W.) 926.
Aseptik (Bircher) 916.
Asparagin, Bildungs- und Verbrennungswärme (Berthelot u. André) 986. — physiologische Wirkg. (Bufalini, G. u. Lusini) 404.
— säure Affinitäten (Berthelot, D.) 152. — Bildungs- und Verbrennungswärme (Berthelot u. André) 986.
Astrophyllit (Lacroix, A.) 873.
Atelestit v. d. Grube Neuhilfe b. Schneeberg (Busz, K.) 51.
Athoxycaffeïn (Thoms, H.) 865.
Atmosphäre, Analyse (Pettersson, O. u. Högland, A.) 292.
Atmung der Würmer (Bunge, G.) 833.
Atome, räumliche Anordnung in stickstoff-

haltigem Molekülen (Hantzsch, A. u. Werner, A.) 370.
Atomgewicht, Einheit (Dittmar, W.) 569.
Atomgewichtsbest. (Bodländer, G.) 241.
Atomistische Betrachtungen (Phipson, T. L.) 152.
Atropine, optisch aktive (Ladenburg, A. u. Hundt, Ch.) 1055.
Auerlith (Hidden, W. E. u. Mackintosh, J. B.) 337.
Aufbereitungsapparate 504°.
Auflösung, verzögerte (Warren, H. N.) 930.
Augit (v. Rath, G.) 611.
— gänge, südnorwegische (Brögger, W. C.) 698.
— gneifse (Lacroix, A.) 340.
Aurantia, Schädlichkeit (Weyl, Th.) 92.
Aurichalcit (Belar, A.) 331.
Australian Salt (Polenske, E.) 724.
Autoxydation (Traube, M.) 81.
Avanturinglasuren (Wartha, V.) 777.
Azimido-toluol (Zincke, Th. u. Campbell, C.) 532.
— verbb. (Zincke, Th. u. Champbell, C.) 531.
Azine, Bildg. aus o-Diaminen und Polyaminen (Nietzki, R.) 34.
Azo-benzil (Leuckart, R.) 902.
— benzoës., Neutralisationswärme (Alexejeff, P. u. Werner, E.) 78.
— benzoëss., Lösungs- u. Verbindungswärme (Alexejeff, P. u. Werner, E.) 159.
— benzol, Einw. auf Benzaldehyd (Barsilowsky, J. N.) 426. — Giftwirkg. (Röhl, M.) 915.
— — disulfid (Leuckart, R.) 760.
— — xanthogensäureäthylester (Leuckart R.) 760.
— blau, Schädlichkeit (Weyl, Th.) 93.
— cumins., Neutralisationswärme (Alexejeff, P. u. Werner, E.) 78.
— cuminylchlorid (Alexejeff, P.) 643.
— farbstoffe (Lepetit, R.) 1036. — welche d. Chinongruppe enthalten (Kehrmann, F.) 550. — aus Chrysoïdin (Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.) 455*. 456*. — Darst. (Dahl & Co.) 304*. — gelbe bis orangerote u. braune, die Baumwolle direkt färbende (Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.) 952*. — gelbrotbraun und violett färbende, direkt ziehende (Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co.) 1016*. — Metallbeizen färbende, aus $\alpha$-$\beta$-Dioxynaphtalin (Witt, O. N.) 559*. — aus $\beta$-Naphtohydrochinonsulfos. (Witt, O. N.) 503*. — Schädlichkeit (Weyl, Th.) 92. — schwarzfärbende, Darst. (Cassella, L. & Co.) 952*. — wasserlösliche, aus Dehydrothiotoluidinsulfos. u. Primulin (Clayton, A. Comp.) 1016*. — Wolle direkt schwarzfärbende (Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.) 416*. 502*.
— orcin (Nietzki, R. u. Mäckler, H.) 801.
Azophenin (Fischer, O. u. Hepp, E.) 427. 999; (Best, Th. T.) 471.
— phenole, Lösungs- u. Verbindungswärme (Alexejeff, P. u. Werner, E.) 158. — Neutralisationswärme (Alexejeff, P. u. Werner, E.) 78.
— toluol (Pospjechow, V. D.) 24. — Krystallform (v. Zepharovich, V.) 248.
— verbb., Einw. v. $CS_2$ (Jacobson, P. u. Schenke, V.) 265.
Azoxime (Tiemann, F.) 266. 269.
Azoxy-naphtylamin (Harden, A.) 428.
— toluol (Pospjechow, V. D.) 24.
— toluol, Krystallform (v. Zepharovich, V.) 248.

Bachetprozefs (Morrisson, J.) 776.
Bacillen d. Typhus u. d. Cholera, Lebensfähigkeit in Faekalmassen (Schmitz, L.) 809.
Bacillus d. Diphteritis (Zarniko, C.) 49. — heminecrobiophilus, diastatisches Ferment (Arloing) 326. — indigoblauen Farbstoff erzeugender (Claessen, H.) 329. — d. Karbunkels, Verhalten gg. gewöhnliche Seife (Mattei, E.) 129. — mesentericus vulgatus (Vignal, W.) 683. — pyocyanicus (Gessard, C.) 686. — d. Tetanus (Kitasato, S.) 432.
Backpulver (Crampton, C. A.) 498.
Bakterien, Anzahl ders. im Boden (Reimers, J.) 47. — der blauen Milch (Scholl, H.) 50. — des Darms, giftige Prodd. (Baginsky, A. u. Stadthagen, M.) 805. — Durchgang durch d. Haut (Machnoff, S. D.) 810. — Einw. d. Kaffeeinfuses (Lüderitz, C.) 47. — Einw. d. Ozons (Oberdörffer, H. J.) 807. — Eiweifs peptonisierende (Raczynski, N.) 49. — Fermentwirkg. (Brunton, T. L. u. Macfadyen, A.) 804. — leuchtende, Verhalten zum Sauerstoff (Beyerinck, M. W.) 808. — d. Milch (Miquel) 1064. — normaler u. abnormaler Milch (Adametz, L.) 912. — pathogene, Einw. gesättigter Kochsalzlgg. (Forster) 49.
— arten, Unterscheidung (Petruschky, J.) 433.
— befunde bei Leicheninfektion (Klein, G.) 49.
— gattungen mit Mycelien (Almquist, E.) 1004.
— gifte (Brieger, L. u. Fränkel, C.) 807.
Bakteriochemische Unterss. (Petruschky, J.) 433.
Bakterioktene (Holfert, J.) 1063.
Bakteriologische Unterss. v. Hagel (Foutin, W. M.) 810.
Bakterium Allii, neues Ptomaïn (Griffiths, A. B.) 686.
Baldai-san, Eruption (Kikuchi, Y.) 345.
Balsame, Analyse (Bamberger, M.) 946.

Bamlit (Lacroix, A.) 341.
Barbadosaloë (Groenewold, E.) 549.
Barium, Nachweis u. Trennung (Wells, J. S. C. u. Vulte, H. T.) 192.
— carbonat, Darst. (Wackenroder, B.) 416*; käufliches, Verunreinigung (Wegscheider, R.) 212.
— chlorid, Verunreinigung (Blum, L.) 973.
— Zwillingsbild. (Lehmann, O.) 212.
— kaliumnitrit, Krystallform (Fock, A.) 210.
— nitrit, Krystallform (Fock, A.) 210.
— sulfat v. Perkin's Mühle (Dana, E. S.) 278.
— superoxyd, Anw. zum Bleichen (Lunge, G.) 367.
Barmenit (Polenske, E.) 724.
Baryt, Dimorphismus (Brügelmann, G.) 959.
— aus d. Kronthal (Valentin, J.) 57. — Trennung vom Strontian (Fresenius, R.) 1012.
— feldspate der Mangangruben Sjögrufvan (Igelström, L. J.) 872.
Barytocalcit, künstl. Darst. (Bougeois, L.) 283.
Basen, organische, Fluorhydrate (Bertoni, G.) 42. — Stärke (Nernst, W.) 146.
Baumwollen-stoffe, Chrombeize (Kur, E.) 239.
— samenöl, Analyse (Muter, J. u. de Koningk, L.) 744. — Darst. in d. Vereinigten Staaten 1039. — Nachweis in Schmalz (Taylor, Th.) 1032; (Perkins, F. P.) 841; (de Koningk, L.) 448 (v. Asbóth, A.) 450.
— Reinigen (Tall, G. u. Thompson, W. Ph.) 559*.
Beekit (Hughes, T. M. M.) 334.
Beizflüssigkeit zum Schwarzfärben (Noroy, Ch. F. X.) 96*.
Belladonnin (Dürkopf, E.) 274.
Bellit 501.
Benzalbuttersäureester (Claisen, L.) 862.
Benzaldehyd, Einw. auf Azobenzol (Barsilowsky, J. N.) 426. — Kondensation mit Bernsteins. (Fittig, R.) 383. 423; mit Brenzweins. (Liebmann, L.) 525. — Molekularvolum (Sakurai, J.) 426.
— diacetat (Bredt, J.) 993.
Benzallävulins., Darst. (Erlenmeyer jun., E.) 392.
Benzamidin, Einw. auf Acetylmalonsäureäther (Pinner, A.) 476.
Benzamidsilber (Tafel, J. u. Enoch, C.) 476.
Benzanilid (Leuckart, R.) 904.
Benzeïne, Farbstoffe (Heumann, K. u. Rey, H.) 30.
Benzenyl-amidothiophenol, Darst. (Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.) 1015*.
— amidoxim, Einw. v. Aldehyden (Zimmer, H.) 270.
— — Einw. von Chloressigsäureäthyläther (Koch, H.) 271.
— — glykols. (Koch, H.) 271.
— — oxals. (Wurm, A.) 270.
Benzenyl-azoxim-isoamenyl (Zimmer, H.) 270.
— — isobutenyl (Zimmer, H.) 270.
— — methenylcarbons. (Wurm, A.) 269. 270.
— — phenyläthenyl (Zimmer, H.) 270.
— — propenyl (Zimmer, H.) 270.
— — salicenyl (Tiemann, F.) 269; (Zimmer, H.) 270.
— hydrazoxim-amidobenzyliden (Stieglitz, J.) 270.
— — isaliciden (Zimmer, H.) 270.
— — isoamyliden (Zimmer, H.) 270.
— — isobutyliden (Zimmer, H.) 270.
— — phenyläthyliden (Zimmer, H.) 270.
— — propyliden (Zimmer, H.) 270.
— toluidoxim (Stieglitz, J.) 271.
Benzhydroxams. (Minunni, G.) 262.
Benzidin (Schiff, H. u. Vanni, A.) 941.
— diurethan (Schiff, H. u. Vanni, A.) 941.
— semiurethan (Schiff, H. u. Vanni, A.) 941.
— sulfat (Täuber, E.) 763.
Benzil-nitrophenylhydrazin (Bischler, A. u. Brodsky, S.) 34.
— säure, Krystallform (Jenssen, E.) 215.
Benzin, Reinigung für chemische u. pharmazeutische Zwecke (Berninger, M.) 917.
— brenner, neuer 1043.
Benzoësäure, Molekularvolum (Sakurai, J.) 426. — Nachweis in Nahrungsmitteln (Mohler, E.) 879.
— äthyläther, Molekularvolum (Sakurai, J.) 426.
— ester d. Kohlehydrate, d. Glykosamins u. einiger Glykoside (Kueny, L.) 826.
— naphtyläther (Döbner, O.) 826.
Benzoïn, Einw. v. $PCl_5$ (Redzko, W.) 533.
— imid (Leuckart, R.) 902.
Benzol, derivv., Metamerie frage (Hand, A.) 964. — Einw. v. Isobutylchlorid bei Ggw. v. $AlCl_3$ (Tissier; Friedel) 316. — Gewinnung bei d. Koksbereitung (Lunge, G.) 367. — Kondensation mit Acetylen (Schützenberger, P.) 994. — Konst. (Wachter, V.) 457. 505. 561. 617. 849; (Baeyer, A.) 638. — Molekularvolum (Sakurai, J.) 426.
— azobenzylidennaphtylamin (Goldschmidt, H. u. Rosell, Y.) 715.
— azodioxynaphtalin (Clausius, A.) 716.
— diazonitrosophenyltolylamin (Reichold, A.) 473. — gechlortes, Bildg. (Hugounenq, L.) 27.
— formel, Kekulé'sche (Schultz, G.) 1017.
— formeln (Ladenburg, A.) 859.
— hexachlorid, Einw. auf Anilin (Mohr, P.) 713.
— kern, Ersatz d. Halogenatomes durch d. Anilinrest (Schöpff, M.) 258.
— monosulfonverbb., Krystallform (Weibull, M.) 249.
— sulfon-amid, Krystallform (Weibull, M.) 250.

Benzol-sulfon-natriumcyamid (Hebenstreit, P.) 479.
— — saure Salze, Krystallform (Weibull, M.) 250.
— theorie (Marckwald, W.) 944.
Benzo-phenyldihydroacimiazin (Söderbaum, H. G. u. Widman, O.) 260. 261.
— pinakon (Delacre) 764.
— trichlorid, Verbb. mit Phenolen (Döbner, O.) 826.
Benzoyl-acetonamin, Krystallform (Muthmann, W.) 12.
— amidobenzamidothymol (Mazzara, G.) 1021.
— butylalkohol (Kipping, F. S. u. Perkin jr., W. H.) 114.
— cotarnin (Roser, W.) 42.
— — oxim (Roser, W.) 42.
— cotarnlakton (Roser, W.) 43.
— cyanphenyläthenylamidoxim (Rosenthal, E.) 268.
— dekahydrochinolin (Bamberger, E. u. Lengfeld, F.) 1027.
— dinitrothymol (Mazzara, G.) 1021.
— ecgonin (Giesel, F.) 719. — Darst. v. Oxydationsprodd. (Boehringer, C. F. u. Söhne) 63*.
— glykosamin (Kueny, L.) 826.
— glykoside (Kueny, L.) 827.
— methylecgoninchlorhydrat (Liebermann, C. u. Giesel, F.) 681.
— naphtyläthyläther (Gattermann, L., Ehrhardt, R. u. Maisch, H.) 995.
— phenetol (Gattermann, L., Ehrhardt, R. u. Maisch, H.) 995.
— rechtsecgoninäthylester (Einhorn, A. u. Marquardt, A.) 908.
— xylidin (Pflug, L.) 473.
— zucker (Kueny, L.) 826.
Benzoylenharnstoff (Söderbaum, H. G. u. Widman, O.) 260.
Benzyläthantricarbons. (Röders, P.) 670.
— alkohol, Molekularvolum (Sakurai, J.) 426.
— amidodiphenylamin (Heucke, C.) 474.
— amin, Einw. auf Methylenchlorid (Kempff, K.) 712. — Umwandlungsprodd., in d. tierischen Organismus (Mosso, U.) 914.
— bernsteins. (Röders, P.) 670; (Bischoff, C. A. u. Mintz, N.) 754.
— chlorid, Einw. v. $Na_2S_2O_3$ (Purgotti, A.) 995.
— jodid, Einw. v. Natriumäthylat (Conrad, M. u. Brückner, C.) 307.
— methylketon (v. Miller, W. u. Rhode, G.) 967.
— triäthylammonium (Le Bel, J. A.) 762.
— xylidin (Pflug, L.) 473.
— zimmts., Synthese (Oglialoro, A.) 1024.
Benzyliden-amidodiphenylamin (Heucke, C.) 474.
— amidophenyltolylamin (Reichold, A.) 473.
— chinaldin (Döbner, O. u. Peters, J.) 41.
Benzyliden-chlorphenylsulfon (Otto, R.) 105.
— chlortolylsulfon (Otto, R.) 105.
— nitrophenylhydrazin (Bischler A. u. Brodsky, S.) 33. 34.
— tetrahydronaphtylamin (Bamberger, E. u. Kitschelt, M.) 864.
— xylidin (Pflug, L.) 473.
Berberin (Gaze, R.) 590.
Berberisalkaloide (Schmidt, E.) 484. 909.
Berlinit (Polenke, E.) 724.
Bernsteinsäure, Best. im Wein (Tony-Garcin) 842; phenylsulfonierte (Rösing, A.) 936.
— dimethyläther, Wärmewert (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 50.
— reihe, Anhydridbildg. bei d. Säuren ders. (Auwers, K. u. Meyer, V.) 467.
Bernsteinsäuren, substituierte (Bischoff, C. A.) 255. — Anhydridbildg. (Bischoff, C. A.) 750. — Anhydrisierung und Umlagerung (Bischoff, C. A. u. Mintz, N.) 754. — Gewinnung aus Malonsäureester (Bischoff, C. A.) 751.
Bertrandit (Lacroix, A.) 653; (Lacroix, A. u. Baret, Ch.) 654. — v. Pisek (Vrba, C.) 337.
Beryll (Lacroix, A. u. Baret, Ch.) 654.
Beryllate (Krüss, G. u. Mohrat, H.) 794.
Beryllborat (Krüss, G. u. Mohrat, H.) 794.
Beryllium, metallisches (Krüss, G. u. Mohrat, H.) 794.
— fluorid, Neutralisationsphänomene (Petersen, E.) 892.
— oxyd (Krüss, G. u. Mohrat, H.) 794.
— sulfite (Krüss, G. u. Mohrat, H.) 794.
Beryllonit (Dana, E. S. u. Wells, H. L.) 357.
Beryllpseudomorphose (Weinschenk, E.) 54.
Bestandteil d. menschlichen Darmgase. Methylmercaptan (Nencki, L.) 600.
Betaïne, neue Darstellungsweise (Duvillier, E.) 819.
Betelblätter, ätherisches Öl ders. (Eykman, J. H.) 44.
Bier, Best. des Glycerins (Friedeberg, O. 838. — Konservierung durch Elektrizität Foth, G.) 490. — Reifen dess. (Wahl u. Henius) 843. — aus d. vorigen Jahrhundert (Brown, H. T. u. Morris, G. H.) 844.
— hefe, alkoholisches Extrakt (de Rey-Pailhade, J.) 682.
— würze, gelatinierte (v. Laer, H.) 238.
Bildungswärme d. Kalium- u. d. Natriumammoniums (Joannis) 210.
Biologische Wrkg., Beziehungen zu den optischen Eigenschaften (Blake, J.) 912.
Biotit (Clarke, F. W.) 60; (Kemp, J. F.) 61; (Becker, A.) 291. — v. Llano County (Hidden, W. E. u. Mackintosh, J. B.) 281.
Birkenöl (Trimble, H. u. Schröter, H.) 336.
Birnenweine, Zus. (Kulisch, P.) 842.
Birotation (Parcus, E. u. Tollens, B.) 1054.
Bischoffit (Ochsenius, C.) 610.

**Bisdiphenyltriazol** (Bladin, J. A.) 219.
**Bismarckbraun**, Schädlichkeit (Weyl, Th.) 92.
**Bisphenyl-äthyltriazol** (Bladin, J. A.) 219.
— methylpyrazolon (Buchka, K. u. Sprague, Ch.) 904.
— methyltriazol (Bladin, J. A.) 218.
**Bistolyl-äthyltriazol** (Bladin, J. A.) 219.
— methyltriazol (Bladin, J. A.) 219.
— phenyltriazol (Bladin, J. A.) 219.
**Bittermandelöl**, künstl., Nachweis in echtem (Heppe, G.) 879.
**Bittersalz**, Prüfung (Goldammer, A.) 444.
**Bituminöse Substanzen**, Bildg. (Dixon, W. A.) 553.
**Blatta orientalis** (Partheil, A.) 920.
**Blattkeim** (Siebert, J. E.) 829.
**Blauholz**, Extraktivstoff (Macfarlane, W. W. u. Clarkson, Ph. S.) 866.
**Blausäure**, Ausbeute bei d. Destillation geschnittener u. ungeschnittener Blätter v. Fol. laurocerasi (v. d. Bonenkamp, A. u. v. Elk, W.) 919. — Best. in Leichen (Seyda, A.) 742. — Lokalisation in Mandeln u. Kirschlorbeer (Guignard, L.) 768. — Verteilung im Kirschlorbeer u. d. Mandeln (Guignard, L.) 912.
**Blei**, Chromatprobe in W. (Harvey, S.) 836. — destilliertes (Makuc; Rösing, K.) 760. — elektrolytische Krystallisation u. Dimorphie (Lehmann, O.) 213. — v. d. Grube Harstigen, krystallisiertes (Hamberg, A.) 322. — Nachweis im Zinkoxyd Brenstein) 1030; im Zinn (Perron) 731; in Zinnlegierungen (Schlegel) 297. — Oxyde (Kassner, G.) 794. — Trennung u. Best. (Brand, A.) 140. — Verhalten im schwefelhaltigen Kupferbade (Stahl, W.) 885.
— acetat mit $H_2O$ (Fasnacht, A. E. u. Lindsey, C. R.) 933.
— baum (Warren, H. N.) 930.
— farbe, weifse (Fell, A. G.) 616*.
— glanz (Gräff, F. F). 54. — mit Zwillingsbildg. nach 4O (Mügge, O.) 608. — v. Tyndrum (Macadam, J.) 285.
— hüttenprodd. (Brand, A.) 213.
— hyposulfit, Bildg. (Fogh, J.) 795. — Zers. (Fogh, J.) 795.
— kammern (Bode, F.) 504°.
— natriumhyposulfite (Fogh, J.) 795.
— nitrat, saure Restenergie (Lachowicz, B.) 574.
— nitrophosphit (Amat, L.) 991.
— oxychlorid v. d. Mina Beatriz (Fletcher, L.) 333.
— oxyd, Verhalten bei Rotglut (Bailey, G. H. u. Hopkins, W. P.) 669.
— phosphit (Amat, L.) 991.
— pyrophosphit (Amat, L.) 991.
— säure, Formel (Kassner, G.) 795.
— saures Calcium (Kassner, G.) 578. — Strontium (Kassner, G.) 578.
— schlacke v. Laurion (vom Rath, G.) 611.
— sesquioxyd, Formel (Kassner, G.) 795.
— subsulfit (Fell, A. G.) 616*.
— superoxyd, Formel (Kassner, G.) 795.
— verbb., neue (Kassner, G.) 577.
— weifs, Darst. (Morris, N. K.) 96*.
**Bleichen** mit $H_2O_2$ (Koller, Th.) 240.
**Blödit** (Bücking, H.) 56; (Ochsenius, C.) 610.
**Blut**, Alkaleszenz (Kraus, F.) 595. — arterielles u. venöses, in verschiedenen Gefäfsbezirken (Krüger, F.) 829. — bakterienfeindliche Wrkgg. (Buchner, H. u. Voit, F.) 690; (Buchner, H. u. Sittmann, G.; Buchner, H. u. Orthenberger, M.) 916. — Best. d. Zuckers (Röhmann, F.) 928. — Einw. d. Sauerstoffs (Berthelot) 170. — Eiweifskörper, Verhalten gg. Traubenzucker (Schenck, F.) 598. — Gehalt an Trockensubstanz u. Fett (Röhmann, F. u. Mühsam, J.) 398. — Gerinnung (Strauch, Ph.) 595; (Latschenberger, J.) 169; 912; (Löwit, M.) 913. — Oxydationen (Hoppe-Seyler, F.) 833. — Verhalten bei gesteigerter Kalizufuhr (Adolphi, H.) 833.
— albumin, Bleichen (Widmer, J.) 303*.
— farbstoff (Jaquet, A.) 830.
— körperchen, rote, Permeabilität (Hamburger, H. J.) 829.
— laugensalz, mafsanalytische Best. (Kassner, G.) 813.
— serum, bakterienfeindliche Wrkgg. (Buchner, H. und Voit, F.) 690.
**Boden**, Einfl. d. Farbe (Wollny, E.) 1067. — Erschöpfung durch die Kultur ohne Dünger (Dehérain, P. P.) 187. — Gehalt an Bakterien (Reimers, J.) 47. — physikalische Eigenschaften (Wollny, E.) 456°; (Versuchsstation Nordcarolina) 456°. — Verhalten d. atmosphärischen Niederschläge (Wollny, E.) 1066.
**Bodenarten**, Kohäreszenz (Buchner, H.) 952°.
**Boracit** (Bücking, H.) 56; (Ochsenius, C.) 609. — neue Flächen (Mügge, O.) 608.
**Boraxsee** in Californien (Hake, C. N.) 277.
**Borfluorid**, Verbb. mit $PH_3$ (Besson) 417.
**Borfluorwasserstoff**, gärungshemmende Wrkg. (Homeyer, F. J.) 324.
**Borneol**, Camphorate (Haller, A.) 801. — Einw. v. Schwefelkohlenstoff (Bamberger, E. u. Lodter, W.) 482.
**Bornyl-phenylurethane** (Haller, A.) 480. — — xanthogens. (Bamberger, E. u. Lodter, W.) 482.
**Boroglycin**, konservierende Eigenschaften (Marpmann) 1071.
**Borsäure**, Verb. mit Phosphors. (Meyer, G.) 85. — Verbot für Konserven 414. — Vorkommen in d. Pflanzen (Bechi, E.) 594.

Borsilber (Warren, H. N.) 1051.
Brackebuschit (Pisani, F.) 339.
Branntwein, Fuselgehalt (Sell) 234. — Reinigung nach d. Verfahren v. J. Traube u. G. Bodländer (Sell) 781. 983. — Unters. auf denaturierten Spiritus (Schweissinger, O.) 841.
Braunkohle, Bedeutung d. Hydratwassers für d. Brikettierung (Kosmann, B.) 62.
Braunstein, Analyse mittels Wasserstoffsuperoxyd (Baumann, A.) 543. — Wertbest. (Lunge, G.) 364.
Brauwasser (Hansen, E. Ch.) 452.
Brechungs-exponenten d. Salzlsgg. (Walter, B.) 890.
— vermögen v. Mischungen zweier Fll. (Pulfrich, C.) 205.
— —, molekulares, v. Salzlsgg. (Doumer, E.) 1017.
Brenzkatechin, Einw. v. Chlor (Zincke, Th. u. Küster, F.) 799. — Verbrennungen im Tierkörper (Calasanti, G. u. Moscatelli) 404.
Brenzschleimsäuren chlorierte (Hill, H. B. u. Jackson, L. L.) 856.
Breunerit, Zwillingsbildung (Mügge, O.) 608.
Brillantgelb, Schädlichkeit (Weyl, Th.) 92.
Brochantit (Grimbert u. Barré) 932.
Bröggerit v. Llano County (Hidden, W. E. u. Mackintosh, J. B.) 282.
Brom, freies, Best. (Lebeau, P.) 812. — volumetrische Best. in Ggw. v. Chlor u. Jod (Mac Culloch, N.) 141.
— äthyl (Thoms, H.) 435.
— — aminpikrat, Krystallform (Fock, A.) 252.
— — phenylsulfon (Otto, R.) 106.
— allylamin (Galewsky, P.) 962.
— amidothymol (Kehrmann, F.) 260.
— anil (Losanitsch, S. M.) 712.
— campher (Thoms, H.) 440.
— chinolin (Claus A. u. Pollitz, G.) 322. — Derivv. (Claus, A. u. Vis, G. N.) 40. — Sulfoss. (Claus, A. u. Schmeisser, W.; Claus, A. u. Würtz, O.) 122; (Claus, A. u. Zuschlag, G.) 123. — Krystallform (Stuhlmann, C. C.) 13.
— — jodäthylat, Krystallform (Stuhlmann, C. C.) 13.
— — jodmethylat, Krystallform (Stuhlmann, C. C.) 13.
— — sulfoss. (Clauss, A.) 121.
— chloranils. (Kehrmann, F. u. Tiesler, W.) 115.
— cholesterylacetat, Krystallform (v. Zepharowich, V.) 249.
— dichlorphenol (Garzino, L.) 821.
— dinitro-benzylmethylketon (Jackson, C. L. u. Moore, G. D.) 935.
— — phenylessigs. (Jackson, C. L. u. Robinson, W. S.) 470.
— isokrotyl (Andrejew, V.) 14.
Brom-isovaleriansäureäther, Einw. v. Trimethylamin (Duvillier, E.) 963.
— methyl-phenylsulfon (Otto, R.) 106.
— — tolylsulfon (Otto, R.) 106.
— nitrophenylhydrazin (Bischler, A. u. Brodsky, S.) 33.
— propiols., Einw. aromatischer Amine (Mabery, Ch. F. u. Krause, A. H.) 254.
— propylaminpikrat, Krystallform (Fock, A.) 252.
— sulfoessigs. (Otto, R.) 106.
— teträthylphloroglucine, Desmotrope (Herzig, J. u. Zeisel, S.) 116.
— thymochinone (Kehrmann, F.) 259.
— toluol, Nitroderivv. (Bentley, W. B. u. Warren, W. H.) 676.
— — toluylen-amidinbenzenylcarbons. (Bistrzycki, A.) 966.
— — diamin (Bistrzycki, A.) 966.
— wasserstoff, Darst. (Recoura, A.) 929; (Naumann, A.) 1048. — magnetisches Drehungsvermögen (Perkin, W. H.) 76.
Bronzen, antike, Konservierung (Buchner, G.) 1086.
Bronzezeitalter in Ungarn, Analyse versch. Gegenstände (Loczka, J.) 465.
Bronzit (Ussing, N. V.) 59.
Brookit v. Beura (Struever, G.) 1075.
Brot, Thonerdebestimm. (Young, W. C.) 885.
Brütschrank (Krasiltschik, J.) 8.
Bruiachit, identisch mit Flufsspat (Heddle, M. F.) 287.
Brunnenwässer d. Gr. Hessen (Sonne, W.) 63.
Buche, Düngerwert d. Becherhülle (Hornberger, R.) 182.
Büffelmilch, Zus. (Schrodt, M.) 131.
Bürette mit Reservoir (Stumpf, F.) 1045.
Büretten, Ablesevorrichtung (Kottmayer, G.) 1076.
Bunsenbrenner (Reimann, L.) 703*.
Buntkupfererz v. Kisborn (Macadam, J.) 285.
Buntsandstein v. Waldshut, Mineralien d. Drusenräume (Gräff, F. F.) 53.
Butter, Beschaffenheit (Wiley, H. W. 224. — Best. in d. Milch (Bondzinsky, St.) 447. — holländische (Lobry de Bruyn, C. A.) 605. — Nachweis fremder Fette (Jorissen, A. u. Henrard, J.) 816. 990; v. Margarine (Taylor, Th.) 1032. — ranzige, Gehalt an flüchtigen Fettes. (Corbetta, P.) 799. — Verfälschungen (Van Hamel-Roos, P. F.) 606. — Zus. (Vieth, P.) 722.
— farbe, deutsche (Polenske, E.) 724.
— fett, Best. (Woll, F. W. A.) 545. — ranziges (Bondzynski, S. u. Rufi, H.) 358.
— säure, Einfl. auf d. Gaswechsel d. Tiere (Munk, J.) 173.
Butylbernsteinsäure (Schmidt, A.) 671.

Butyraldehyd, Kondensation mit Bernsteins. (Schmidt, A.) 387.
Butyrolaktondicarbons. (Miller, H. E.) 387.

Caffeïntrijodid (Granville, M.; Scholvien, L.) 828.
Cajeputöl (Cripps, R. A.) 127.
Calcit mit Absonderung nach ∞P2 (Mügge, O.) 608.
Calcium-carbonat (Mühlenbruch) 64*.
— jodat als Antisepticum (Spanton, W. D.) 916.
— phosphat, Ggw. v. MgO (Schlagdenhauffen) 463.
— plumbat (Kwasnik, W.) 795.
— salze in d. Pflanzen (Kohl, F. G.) 396.
— sulfit, Darst. (Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer) 302*.
Caledonit, neue Fundorte (Heddle, M. F.) 287.
Calycanthus glaucus, Analyse d. Samens (Wiley, H. W.) 594.
Camphamine (Cazeneuve, P.) 160.
Campher, Sulfophenole (Cazeneuve, P.) 863.
— aldehyd (Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning) 63*.
— derivv., neue basische (Cazeneuve, P.) 160.
— oxim, Krystallform (Muthmann, W.) 13.
— säure (Friedel, C.) 318; (Bamberger, E.) 482; (Marsh, J. E.) 219; (Jungfleisch, E.) 906.
Camphora monobromata (Thoms, H.) 440.
Camphoröl (Schimmel & Co.) 44.
Camptonit, neuer Fundort (Nason, F. L.) 345.
Cantharidin, Derivv. (Anderlini, F.) 681.
Cantharidphenylhydrazon (Anderlini, F.) 681.
Caprolakten (Delisle, A.) 387; (Dubois, H.) 672.
Caprylchlorid, Darst. (Malbot, H.) 421.
Caracolit v. d. Mina Beatriz (Fletcher, L.) 333.
Carbacetessigester (Genvresse) 1020.
Carballylate (Guinochet, E.) 311.
Carballylsäure (Guinochet, E.) 638. — isomere (Guinochet, E.) 156; (Demuth, R. u. Meyer, V.) 673.
Carbanil-amido-cumenol (Jacobson, P. u. Schenke, V.) 265.
— — kresol (Jacobson, P. u. Schenke, V.) 265.
— — phenanthrol (Jacobson, P. u. Schenke, V.) 266.
— diamidoresorcin (Jacobson, P. u. Schenke, V.) 265.
Carbanilido-acetophenonoxim (Goldschmidt, H.) 268.
— acetoxim (Goldschmidt, H.) 268.
— amidoazobenzol (Goldschmidt, H. und Rosell, Y.) 714.
— anisaldoxim (Goldschmidt, H.) 268.
— benzaldoxime (Goldschmidt, H.) 268.
— benzilmonoxim (Goldschmidt, H.) 268.
— benzolazonaphtylamin (Goldschmidt, H. u. Rosell, Y.) 714.
Carbanilido-benzophenonoxim (Goldschmidt, H.) 268.
— carvoxim (Goldschmidt, H.) 268.
— chinonoxim (Goldschmidt, H.) 268.
— furfuraldoxim (Goldschmidt, H.) 268.
— isocarvoxim (Goldschmidt, H.) 268.
— isonitrosomethylbutylketon (Goldschmidt, H.) 268.
— methylpropylglyoxim (Goldschmidt, H.) 268.
— naphtochinonoxim (Goldschmidt, H.) 268.
— oxyazobenzol (Goldschmidt, H. u. Rosell, Y.) 714.
— oxyhydrazobenzol (Goldschmidt, H. u. Rosell, Y.) 714.
— phenoldisazobenzol (Goldschmidt, H. u. Rosell, Y.) 714.
— thymochinonoxim (Goldschmidt, H.) 268.
Carbodiimide, aromatische, Kondensationsprodd. mit Orthodiaminen (Moore, J.) 262.
Carbodynamit 501.
Carbolsäure, Best. in Leichen (Seyda, A.) 742. — Prüfung (Loof, G.) 1080. — synthetische (Schneider, A.) 647; desinfizierende Kraft (Ohlmüller) 805.
— Desinfektionspulver, Analyse (Muter, J.) 840.
Carbolseifenlsgg., Verwendung zu Desinfektionszwecken (Nocht) 412.
Carbonate, mineralische, Reaktionsgeschwindigkeit mit Säuren (Spring, W.) 633.
Carbonöfen, Gefährlichkeit (Proskauer, B.) 128.
Carbonstyryldithiocarbamins. (Rothschild, F. W.) 905.
Carboxyl in d. aromatischen Reihe (Alexejeff, P. u. Werner, E.) 157.
Carboxyphenylglyoxylsäure (Übers.) 8.
Carburieren v. Gas (Maxim, H. St.) 1040*.
Carneol (Gräff, F. F.) 53.
Carotin (Arnaud) 162; (Immendorff, H.) 163.
Caseïn, Verbrennungswärme (Berthelot u. André) 1017.
Catalogue of Minerals and Synonyms (Egleston, T.) 704°.
Catgut, Sterilisation (Kammeyer, E.) 973.
Cedernüsse, sibirische (Lehmann, E.) 1070.
Cellulose (Cross, C. F. u. Bevan, E. J.) 21; (Hoffmeister, W.) 112. — Acetylierung (Cross, C. F. u. Bevan, E. J.) 390. — Best. (Lange, G.) 837; d. Wassergehaltes (Knöfler) 202. — Konst. (Cross, C. F. u. Bevan, E. J.) 712. — Verh. gg. Alkalien (Cross, C. F. u. Bevan, E. J.) 584.
Cementunterss. (Böhme) 952°.
Cerebrose, Identität mit Galaktose (Brown, H. T. u. Morris, G. H.) 315. 469.
Ceresin, Nachweis im Wachs (Röttger, H.) 1034.
Ceriumgruppe (Bettendorf, A.) 707.
Cersulfat, saures (Wyrouboff, G.) 156.
Chamäleon, Wertbest. (Lunge, G.) 364.
Chamäleonlsg., Beständigkeit (Oddy, R.

W. u. Cohen, J. B.) 539. — Titerstellung (Vanino, L.) 542.
Charta exploratoria (Dieterich, E.) 1010.
Chavicol (Eykman, J. H.) 44.
Chelerythrin (Selle, F.) 221.
Chelidonin (Selle, F.) 589. — Krystallform (Luedecke, O.) 221. — Vorkommen (Selle, F.) 220.
Chemie, forensische (Schär, E.) 1032.
Chemische Unterss. (Ilosvay de N. Ilosva, L.) 153.
Chilisalpeter, Verfälschung mit Stafsfurter Kalisalzen (Böttcher, O.) 182.
Chinaalkaloid, neues (Arnaud) 323.
Chinaerhaltungspulver (Polenske, E.) 724.
Chinin, Best. in Arzneimitteln (Seaton u. Richmond, H. D.) 741; im Chinintannat (Neumann, S.) 742. — isomeres (Kohn, Ch. A.) 274.
— sulfat, reines, Unterscheidung v. gewöhnlichem Handelschininsulfat (Hirschsohn, E.) 446.
Chininum sulfuricum, Prüfung (de Vrij) 737.
Chinolin, Einw. auf Kupfervitriol (Borsbach, E.) 865. — gebromte Derivv. (Claus, A. u. Welter, A.) 40. — neue Reduktionsprodd. (Bamberger, E. u. Lengfeld, F.) 1027.
— derivv. d. Rosanilins, Darst. (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 455.*
— dicarbons. (Doebner, O. u. Peters, J.) 41.
— doppelsalze (Borsbach, E.) 718.
— ringbildg. (Marckwald, W.) 944.
Chinonderivv., Alloisomerie (Kehrmann, F.) 24.
Chinone, halogensubstituierte, Einw. v. Alkalien u. Ammoniak (Kehrmann, F.) 115.
Chinonimide (Kehrmann, F.) 901. 995.
Chinonoxime, Einw. v. Chlor (Zincke, Th.) 1058; v. Phenylisocyanat (Goldschmidt, H.) 268.
Chinoxaline (Lellmann, E. u. Donner, A.) 475.
Chitin, Verbrennungswärme (Berthelot u. André) 1018.
Chlor, Bedeutung in d. Pflanze (Aschoff, C.) 769. — Darst. (Lunge, G.) 366; (Klason, P.) 571. — Einw. auf W. im Licht (Pedler, A.) 957. — Gewinnung aus Chloramnonium (Aktien-Gesellschaft Deutsche Solvay-Werke) 415*.
— acetanilid (Zincke, Th. u. Kegel, O.) 530.
— acetophenoncarbons. (Zincke, Th. u. Cooksey, Th.) 535.
— anil, Einw. v. $Na_2S_2O_3$ (Purgotti, A.) 995.
Chloranilamid (Kehrmann, F.) 25.
Chloranils. (Kehrmann, F. u. Tiesler, W.) 115. — Spaltungsprodd. (Hantzsch, A.) 23.
Chlorate, Giftwrkg. (v. Limbeck, R.) 915. — Zers. beim Erhitzen (Potilitzin, A.) 72.
Chlor-brenzschleimss. (Hill, H. B. u. Jackson, L. L.) 674.
Chlor-bromanils. (Hantzsch, A.) 22.
— calciumrohr (Schiff, S.) 627.
— chinolinanasulfamid (Claus, A. u. Poselt, M.) 322.
— diacetamidochinon (Kehrmann, F. u. Tiesler, W.) 116.
— diacetamidohydrochinon (Kehrmann, F. u. Tiesler, W.) 116.
— diamidohydrochinon (Kehrmann, F. u. Tiesler, W.) 115.
— dibromphenol (Garzino, L.) 821.
— diketopentamethylenoxycarbons. (Hantzsch, A.) 28.
— dioxychinon (Kehrmann, F. u. Tiesler, W.) 115.
— dioxychinondiimid (Kehrmann, F. u. Tiesler, W.) 115.
— isobuttersäuretrichlorid (Willgerodt, C. u. Schiff, S.) 1051.
— kalk, desinfizierende Eigenschaft (Nissen, F.) 721. — Wertbest. (Lunge, G.) 364; (Vanino, L.) 542.
— ketonaphtaline, Krystallform (Jenssen, E.) 214.
— magnesium, Zers. (Nahnsen, R.) 229.
— methyl-phenylsulfon (Otto, R.) 106.
— — tolylsulfon (Otto, R.) 106.
— milchs. (Melikoff, P. u. Petrenko-Kritschenko) 524.
— nitroanisole (Hugounenq, L.) 965.
— nitrocampher, Konst. (Cazeneuve, P.) 534.
— oxybutters. (Melikoff, P. u. Petrenko-Kritschenko) 524.
— oxysäuren d. Fettreihe (Melikoff, P. u. Petrenko-Kritschenko) 524.
— pyridin (Hantzsch, A.) 22.
— säuresalze, Zers. beim Erhitzen (Potilitzin, A.) 72.
— tiglins. (Otto, R. u. Holst, G.) 1051.
— toluylsäureamid (Mellinghoff, W.) 261.
— wasser, photochemische Zers. (Klimenko, E. u. Pekatoros, G.) 570. — Zers. durch d. Licht (Gore, G.) 97.
— wasserstoff, Best. in einer Lsg. v. salzsaurem Hydroxylamin (Müller, J. A.) 1028. — Einw. auf Cu in Ggw. v. H (Rybalkin, M.) 308. 511. — magnetisches Drehungsvermögen (Perkin, W. H.) 76. — Verdichtung (Hurter, F.) 228.
Chloral, Einw. v. Sulfiden (Prunier) 300. — Kondensation mit Bernsteins. (Miller, H. E.) 886. — wasserfreies, Einw. v. Silberfluorid (Guenez u. Meslans) 756.
— ammoniak, Einw. d. Wärme (Béhal, A. u. Choay) 104.
— anisylamidoxim (Hochheim, P.) 939.
— formamid (Chem. Fabrik auf Aktien) 704*.
— imid (Béhal, A. u. Choay) 104.
— urethan (Poppi) 408.
Chloride, Best. im Weine (Roos, L.) 924.

Chloride, Zerlegung durch Kohlens. (Schulz; Röhmann u. Malachowsky) 461.
Chlorierungsmethode, neue, in d. aromatischen Reihe (Pétricou) 642.
Chlorit (Lacroix, A. u. Baret, Ch.) 654.
Chloritoid (Genth, F. A.) 281.
Chloroform, Einw. v. Sulfiden (Prunier) 300. — Nachweis im Bromäthyl (Scholvien, L.) 738. — Prüfung auf Aldehyd (Scholvien, L.) 814; (Ritsert, E.) 815. — Verh. im Organismus (Thiem, C. u. Fischer, P.) 409. — zersetztes (Stark, A. C.) 437.
Chlorophyll, Verhalten im Dunkeln (Busch) 164.
— korn, Farbstoff (Immendorff, H.) 163.
Cholals., Molekulargewicht (Abel, J. J.) 1007.
Cholera asiatica (Pfeiffer, R.) 330. — bakterioskopische Diagnose (Mattei, E.) 129. — Beziehungen zu d. Wasserverhältnissen (Drobroslawin, A.) 604.
— bacillen, Lebensfähigkeit in Fäkalmassen (Schmitz, L.) 809. — Verhalten im Taubenkörper (Pfeiffer, R. u. Nacht) 91; gg. gewöhnliche Seife (Mattei, E.) 129. — Erkennung durch d. Salpetrigsäure-Indolreaktion (Petri, R. J.) 809.
Cholesterin (Burchard, H.) 25. — Molekulargewicht (Abel, J. J.) 1007. — eine Reaktion (Obermüller) 299.
Cholesterylbenzoat (Lehmann, O.) 75. — Krystallform (v. Zepharovich, V.) 249.
Cholestol, Beziehungen zum Cholesterin (Burchard, H.) 25.
— reaktion (Burchard, H.) 25.
Chondrin, Verbrennungswärme (Berthelot u. André) 1017.
Chrom, Legierungen mit Eisen (Mallard, E.) 381. — Nachweis u. Trennung (Wells, J. S. C. u. Vulte, H. T.) 192. — Oxyde u. Salze (Prud'homme) 668. — Trennung (Pawlow, M. E.) 444; u. Best. (Brand, A.) 140.
Chromat, Best. (Wilson, J. A.) 615.
— chlorat (Prud'homme) 668.
— chloride (Prud'homme) 668.
— eisen, Analyse (Fresenius, R. u. Hintz, E.) 1014.
— eisenerz (Meunier, S.) 693.
— haltige Materialien, Aufschließung (Seegall, H. A.) 704*.
— oxyd, krystallisiertes (Prud'homme) 669.
— oxydhydrate (Prud'homme) 668.
— stahl, Analyse (Ziegler, A.) 352; Bestandteile (Ziegler, A.) 98.
— sulfite (Prud'homme) 668.
Chromylchlorid, krystallisiertes (Prud'homme) 669.
Chrysamin, Schädlichkeit (Weyl, Th.) 93.
Chrysen, Synthese (Krämer, G. u. Spilker, A.) 395.
Cinchendibromid, Krystallform (Muthmann, W.) 12.
Cincholaiponchlorhydrat, Krystallform (Lippitsch, K.) 14.
— säure, Krystallform (Lippitsch, K.) 14.
Cinchonamin (Arnaud) 328.
Cinchonins., Krystallform (Muthmann, W.) 12.
Cinnamenylchinolin (Döbner, O. u. Peters, J.) 41.
— cinchonins. (Döbner, O. u. Peters, J.) 41.
— dimethylglyoxalin (Wadsworth, G. H.) 118.
— diphenylenoxazol (Wadsworth, G. H.) 118.
— naphtochinolin (Döbner, O. u. Peters, J.) 1026.
— naphtocinchonins. (Döbner, O. u. Peters, J.) 1026.
Cinnamylidentolidin (Schiff, H. u. Vanni, A.) 942.
Cipoline (Lacroix, A.) 874.
Citraconanil (Anschütz, R.) 859.
Citrazinamid, Konst. (Ruhemann, S.) 763.
Citronellaldehyd (Dodge, F. D.) 127.
Citronellöl aus Andropogon nardus (Dodge, F. D.) 127.
Citronensäure, Best. in Pflanzenteilen (Claassen, E.) 880. — Einw. v. $PCl_5$ (Klimenko, E. F. u. Buchstab) 527. — Fälschung mit Weins. (Gaffard) 414. — Wärmewert (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 80.
— trimethyläther, Wärmewert (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 80.
Citrusarten, krystallinische Substanzen aus d. Früchten (Tilden, W. A. u. Beck, Ch. R.) 719.
Cleveït v. Llano County (Hidden, W. E. u. Mackintosh, J. B.) 282.
Cocaïn, Nebenalkaloide (Liebermann, C.) 479. — Reaktion mittels Eisenchlorid (Plugge) 879. — s. Rechtscocain.
— chromat (Mezger, K.) 352.
— halogenalkyle, Darst. (Boehringer, C. F. & Söhne) 63*.
— reaktionen (Giesel, F.) 352.
— synthese, Nebenprod. (Liebermann, C. u. Giesel, F.) 908. — technische Nebenprod. (Liebermann, C. u. Giesel, F.) 681.
Cocayl-benzoyloxyessigs. (Böhringer, C. F. & Söhne) 63*.
— oxyessigs. (Böhringer, C. F. & Söhne) 63*.
Codeïn, Best. (Claassen, E.) 741. — Verhalten gg. Morphinsalze (Claassen, E.) 741.
Cölestin (Sella, A.) 610.
Congo, Schädlichkeit (Weyl, Th.) 93.
Coniceïn (Lellmann, E. u. Müller, W. O.) 765.
Coniin, inaktives (Lellmann, E. u. Müller, W. O.) 765.
Connellit, neuer Fundort (Prior, G. T.) 334.

Conyrin (Lellmann, E. u. Müller, W. O.) 765.
Copiapit (Mackintosh, J. B.) 336.
Coquimbit (Mackintosh, J. B.) 336.
Cordierit v. Ariège (Lacroix, A.) 653.
Cossaït (Piolti, G.) 695.
Cotarnin (Roser, W.) 42.
— oxim (Roser, W.) 42.
Cotarnlakton (Roser, W.) 42.
— säure (Roser, W.) 43.
Cotarnmethinmethyljodid (Roser, W.) 42.
Cotarnon (Roser, W.) 42.
— nitril (Roser, W.) 42.
Cotarnsäure (Roser, W.) 42.
Creolin (Schneider, A.) 647. — (Van Ermengem; Muydan, O.) 688.
Creolinum purissimum Pearsoni (Gawalowsky, A.) 436.
Crustaceen, fossile Schalen (Meunier, St.) 875.
Culsageeït (Clarke, F. W.) 60.
Cumarinproprions. (Fittig, R.) 385; (Brown, H. C.) 526.
Cumaron im Steinkohlenteer (Krämer, G. u. Spilker, A.) 392.
Cuminsäure, Neutralisationswärme (Alexejeff, P. u. Werner, E.) 78.
Cumyliden-benzidin (Schiff, H. u. Vanni, A.) 942.
— tolidin (Schiff, H. u. Vanni, A.) 942.
Cuprichlorid, Einw. auf Kaliumchlorid (Meyerhoffer, W.) 817.
Cuprodescloizit aus Mexiko (Pisani, F.) 339.
Cuprosulfarseniat (Preis, K.) 1049.
Curaçaoaloë (Groenewold, E.) 649.
Curare (Flückiger, F. A.) 650. — Einfl. auf d. quergestreifte Muskulatur (Overend, W.) 404.
Cyan-benzoltrichlorid, Krystallform (Fock, A.) 252.
— benzyl-chlorid (Mellinghoff, W.) 261. — Derivv. (Günther, H. K.) 967. — Krystallform (Fock, A.) 252.
— — cyanid (Mellinghoff, W.) 261. — Einw. v. Hydroxylamin (Eichelbaum, G.) 267.
— campher (Berthelot u. Petit, P.) 954.
— diphenylbernsteins. (Poppe, O.) 472.
— phenyl-acetamid (Mellinghoff, W.) 261.
— — äthenylamidoxim (Eichelbaum, G.) 267; (Rosenthal, E.) 268.
— — äthenylazoximbenzenyl (Rosenthal, E.) 268.
— — essigs. (Mellinghoff, W.) 261.
— propylphtalimid (Gabriel, S.) 254.
— toluylsäure (Mellinghoff, W.) 261.
— — amid (Mellinghoff, W.) 261.
— wasserstoff, physiologische Wrkg. (Gréhant, N.) 181. 404. Siehe: Blausäure.
Cyanit (Genth, F. A.) 280.
Cyanose (Reynolds, S.) 94.
Cyanurtriäthyl (Otto, R. u. Tröger, J.) 756.
Cymol, Molekularvolum (Sakurai, J.) 426.
— derivv., Konst. (Mazzara, G.) 1021.
Cymylmethylketon (Claus, A.) 938.
Cyrtolith v. Llano County (Hidden, W. E. u. Mackintosh, J. B.) 282.
Cystin, Abscheidung durch Fermente (Delépine, S.) 1068.
— urie (Stadthagen, M. u. Brieger, L.) 409.

Dachschiefer, Analyse (Reverdin, F. u. de la Harpe, Ch.) 449.
Dahllit (Brögger, W. C. u. Baeckström, H.) 612.
Damascenin (Schneider, A.) 827.
Dampfdesinfektionsapparate (Budde, V.) 128.
Dampfdichte, Best. (Schall, C.) 892; bei geringem Druck (Eykman, J. F.) 6; nach d. manometrischen Methode (Müller, F. C. G.) 749; unterhalb der Siedetemperatur (Demuth, R. u. Meyer, V.) 745.
Dampfdichten, anomale (Übers.) 65.
Dampfkesselabsatz, krystallinischer (Fryer, A. F.) 1034.
Dampfspannung d. Lsgg. in Essigs. (Raoult, F. M. u. Recoura, A.) 658.
Darm-bakterien, saprogene, giftige Prodd. (Baginsky, A. u. Stadthagen, M.) 806.
— fäulnis (Wasbutzki, M.) 402.
— gase, Gehalt an Methylmercaptan (Nencki, L.) 600.
— typhus (Weiss, A.) 868.
Dattelextrakte (Grimbert, L.) 112.
Daucusöl (Landsberg, M.) 486.
Daviesit v. d. Mina Beatriz (Fletcher, L.) 333.
Deacongase, Analyse (Younger, W.) 811.
Dechenit (Pisani, F.) 339.
Decylen (Riechelmann, R.) 423.
Deka-chlordiketohydronaphtalin (Clausius, A.) 716.
— hydrochinolin (Bamberger, E. u. Lengfeld, F.) 1027.
— — nitrosamin (Bamberger, E. u. Lengfeld, F.) 1027.
— hydrochinolylphenyl-harnstoff (Bamberger, E. u. Lengfeld, F.) 1027.
— — thioharnstoff (Bamberger, E. u. Lengfeld, F.) 1027.
Delvauxit (Vrba, C.) 338.
Desaulesit (König, G. A.) 337.
Descloizit (Pisani, F.) 339.
Desinfektion ärztlicher Bürsten (Spielhagen, F.) 969. — mit Carbolseife (Nocht) 412. — d. Latrinen mit Kalk (Pfuhl, E.) 411.
Desinfektionsapparate (v. Esmarch) 410.
— Prüfung (Pfuhl E.) 911.
Desinfektol (Beselin) 805.
Desinfizierende Mittel u. Methoden (Geppert, J.) 911.
Desoxybenzoin (Japp, F. R. u. Klingemann, F.) 715. — Abkömmlinge (Ephraim, J.) 906.
— dicarbons. (Ephraim, J.) 906.
Destillation, fraktionierte, im Vakuum (Gautier, H.) 8; (Fuchs, F.) 1044; unter

vermindertem Druck (Valenta, E.) 625. — mittels Wasserdampfes (Notkin, N. u. Marix, P.) 788*.
Desyl-amin (Neumann, A.) 861.
— anisol (Japp, F. R. u. Wadsworth, G. H.) 1055.
— phenol (Japp, F. R. u. Wadsworth, G. H.) 1055.
— — monosulfos. (Japp, F. R. u. Wadsworth, G. H.) 1055.
— phtalamins. (Neumann, A.) 861.
— phtalimid (Neumann, A.) 861.
Dextrinase (Wijsman jr., H. P.) 682.
Dextrose, Bildg. flüchtiger Fettss. (Loew, O.) 900. — Drehung (Parcus, E. u. Tollens, B.) 1055. — optische Best. (Borntträger, A.) 948.
Diabetes mellitus, Verhalten d. Magensaftes u. d. Magens (Rosenstein) 916.
Diacetyl-adipinsäureäther (Perkin jr., W. H.) 101. 756.
— butan (Marshall, T. R. und Perkin jr., W. H.) 99.
— diäthyl-pentan (Kipping, F. S. und Perkin jr., W. H.) 522.
— — pentandioxim (Kipping, F. S. und Perkin jr., W. H.) 523.
— — pimelinsäureester (Kipping, F. S. u. Perkin jr., W. H.) 522.
— pentan, Wrkg. reduzierender Mittel (Kipping, F. S. und Perkin jr., W. H.) 100. — Wrkg. wasserentziehender Mittel (Kipping, F. S. und Perkin jr., W. H.) 99. 521.
— phenylhydrazin (Heinz, R.) 488.
— propionsäureäther, Synthese (Ossipoff, J.) 799.
Diacidihydropiazinderivv. (Abenius, P. W.) 391.
Diäthyl-anilinsulfos. (Michaelis, A. und Godchaux, E.) 677.
— anthron, Krystallform (Fock, A.) 252.
— benzidinphtals. (Schiff, H. u. Vanni, A.) 941.
— benzol (Béthal, A. und Anger, V.) 524.
— bernsteins. (Bischoff, C. A. u. Mintz, N.) 753.
— dicarboxylglutars. (Guthzeit, M.) 710.
— essigs. (Freund, M. und Herrmann, P.) 468.
— glutars. (Guthzeit, M.) 710.
— mercaptol, Darst. (Baumann, E.) 95*.
— oxeton (Dubois, H.) 672.
— — carbons. (Dubois, H.) 672.
— sulfonmethyläthylmethan, Darst. (Farbenfabriken, vorm. F. Bayer & Co.) 368*.
— tetraoxybenzol (Nietzki, R. und Rechberg, F.) 1022.
Diäthylen-diamin (Lieber, J.) 584.
— tetraselenid (Hagelberg, L.) 935.
— tetrasulfid (Hagelberg, L.) 935.
Diallyl (Reformatzky, S.) 797. — Derivv. (Ciamician, G.) 253. — Tetrabromide (Wagner, G.) 215.
— carbinol (Dubinevič, V.) 15.
— dicarboxylglutars. (Guthzeit, M.) 710.
— hexasulfid (Kentgen, C. H.) 523.
— thioharnstoff (Hecht, O.) 585.
Diamant, Lagerstätte (Friedel, C.) 695. — Vorkommen in d. südafrikanischen Ablagerungen u. in d. Meteoriten (Daubrée) 870.
Diamido-azobenzidine, Disulfo-, resp. Dicarbonss. (Leipziger Anilinfabrik Beyer & Kegel) 701*.
— azotolylene, Disulfo-, resp. Dicarbonss. (Leipziger Anilinfabrik Beyer & Kegel) 701*.
— benzenylamidophenylmercaptane (Oehler, K.) 703*.
— diäthylhydrochinon (Nietzki, R. und Rechberg, F.) 1022.
— dinaphtyldisulfid (Ekbom, A.) 1000.
— diphenylenoxyd, Darst. (Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.) 416*.
— ditoluylenoxyd, Darst. (Farbenfabriken, vorm. F. Bayer & Co.) 701*.
— hexan (Ciamician, G. u. Zanetti, C. U.) 257.
— hydrochinonäther (Nietzki, R. u. Rechberg, F.) 1022.
— naphtol (Übers.) 3.
— phenazin (Fischer, O. u. Hepp, E.) 903.
— pyromellithsäuretetraäthylester, Krystallform (Muthmann, W.) 248.
— terephtalsäure-diäthylester, Krystallform (Muthmann, W.) 248.
— — ester, Krystallform (Muthmann, W.) 248.
— toluol (Zincke, Th. u. Campell, C.) 532.
— triphenylmethanderivv., unsymmetrisch substituierte (Farbenfabriken, vorm. F. Bayer & Co.) 301*.
— xanthon (Gräbe, C.) 37.
Diamine, Einw. v. Phosgen (Hartmann, A.) 966. — schwefelhaltige Derivv. (Farbenfabriken, vorm. F. Bayer & Co.) 502*.
Dianilido-methyldichloracetessigs. (Reifsert, A.) 718.
— naphtalin (Clausius, A.) 716.
— oiazthiol (Hector, D. S.) 644.
Dianisyl-brompentalakton (Politis, J.) 527.
— pentalakton (Politis, J.) 527.
— pentols. (Politis, J.) 527.
— pentylens. (Politis, J.) 527.
— tetrylen (Politis, J.) 527.
Dianthryl, Derivv. (Sachse, H.) 38.
— tetrahydrid (Sachse, H.) 38.
Diaspor v. Horssjöberg (Nordenskjöld, A. E.) 611.
Diastase (Schipiloff, C.) 46; (Lintner C. J. u. Eckhardt, F.) 326; (Wijsman jr., H. P.) 682; (Petzoldt, H.) 886. — Einw. auf unverkleisterte Stärke (Lintner jr., C. J.) 500. 887.

Diatomeenpellite (Macadam, J.) 284.
Diazo-benzolchlorid, Einw. von $Na_2S_2O_3$ (Purgotti, A.) 995.
— essigäther, Einw. auf d. Äther ungesättigter Säuren (Buchner, E.) 756.
— imidazotoluol. (Zincke, Th. und Campbell, C.) 532.
— phenylamidodekahydronaphtalin (Bamberger, E. u. Lengfeld, F.) 1028.
— resorcindiäthyläther (Nietzki, R. und Maeckler, H.) 801.
— verbb. (Gattermann, L.) 999.
Dibenzenyldiazoximoxalen (Wurm, A.) 270.
Dibenzoyl-bernsteinsäureäthyläther (Perkin jr., W. H. u. Schloesser, A.) 108.
— bromtoluylendiamin (Hartmann, A.) 966.
— homoterephtalendiamidoxim (Rosenthal, E.) 267.
— styrol (Japp, F. R. u. Klingemann, F.) 19.
Dibenzyl (Redzko, W.) 533.
— amin (Leuckart, R.) 902.
— derivv. (Poppe, O.) 472.
— dicarboxylglutars. (Guthzeit, M.) 710.
Dibenzylidendiphenylin (Reuland, J.) 86.
Dibrom-brenztraubens. (Hantzsch, A.) 23.
— carballyls. (Guinochet, E.) 638.
— chinolin (Claus, A. u. Vis, G. N.) 40; (Claus, A. u. Geisler, C.) 39.
— dianthryloktobromid (Sachse, H.) 38.
— methyl-phenylsulfon (Otto, R.) 106.
— — tolylsulfon (Otto, R.) 106.
— oxalessigester (Wislicenus, W.) 17.
— phenol (Garzino, L.) 820.
— teträthylphloroglucin (Herzig, J. und Zeisel, S.) 117.
Dibutylbenzol (Tissier) 816.
Dicalciumphosphat (Causse, H.) 1050.
Dicarbanilido-benzildioxim (Goldschmidt, H.) 268.
— methylpropylglyoxim (Goldschmidt, H.) 268.
— salicylaldoxim (Goldschmidt, H.) 268.
Dicarbonss. v. d. Formel $C_8H_{14}O_4$ (Auwers, K. u. Meyer, V.) 16.
Dicarboxylglutarsäureester, Synthesen (Guthzeit, M.) 710.
Dichlor-amidooxychinolin (Lippmann, E. u. Fleifsner, F.) 123.
— benzaldehyde, isomere (Schwechten, E.) 217.
— benzol (Istrati) 643.
— brombrenztraubens. (Hantzsch, A.) 23.
— chinon, Derivv. (Kehrmann, F. und Tiessler, W.) 115.
— — hydrodicarbonsäureäther (Herzig, J. u. Zeisel, S.) 117.
— dianthryl (Sachse, H.) 38.
— dianthryloktochlorid (Sachse, H.) 38.
— diäthoxy-chinon (Kehrmann, F.) 24.
— — hydrochinon (Kehrmann, F.) 25.
— dihydroterephtalsäuremethyläther, Krystallform (Fock, A.) 252.
Dichlor-diketopentamethylenoxycarbons. (Hantzsch, A.) 23.
— dimethoxyhydrochinon (Kehrmann, F.) 25.
— dioxynaphtalin (Clausius, A.) 716.
— hydrochinondicarbonsäureäther (Herzig, J. u. Zeisel, S.) 117.
— maleïnimid, Derivv. (Ciamician, G. u. Silber, P.) 964.
— malonsäureamid (Zincke, Th. u. Kegel, O.) 530.
— methylenphtalyl (Zincke, Th. u. Cooksey, Th.) 535.
— methyl-phenylsulfon (Otto, R.) 106.
— — tolylsulfon (Otto, R.) 106.
— mukons., Reduktionsprodd. (Rupe, H.) 638.
— naphtalin, Derivv. (Cleve, P. T.) 863.
— naphtochinondichlorid (Claus, A.) 802.
— naphtol (Schwechten, E.) 218.
— phenol (Garzino, L.) 820.
— phenyl-isocroton (Schwechten, E.) 218.
— — paracons. (Schwechten, E.) 218.
— terephtalsäurediäthylester, Krystallform (Muthmann, W.) 248.
— vinyldichlorbenzylcarbons. (Übers.) 4.
Dichromat, Best. (Wilson, J. A.) 615.
Dichte, Best. (Schall, C.) 892.
Dicumarin (Fittig, R.) 384; (Dyson, G.) 525.
Didehydrotrichlorodioxypiperazin (Béhal, A. u. Choay) 104.
Diffusionsvorgänge (v. Klobukoff, N.) 789.
Difurfuroldiphenylin (Reuland, J.) 86.
Digestionsfermente (Schipiloff, C.) 46. 913.
Digitaline, verschiedene, Wrkg. (Bardet, G.) 407.
Dihexolakton (Dubois, H.) 672.
Dihexonsäure (Dubois, H.) 672.
Dihexyl-keton (Kipping, F. S.) 961.
— oxamid (Freund, M. u. Herrmann, P.) 469.
Dihomobenzenylazoxim (Stieglitz, J.) 271.
Dihydro-diphenylenoxyanthrachinon (Liebermann, C. u. Bergami, O.) 589.
— methyleugenol (Ciamician, G. u. Silber, P.) 1024.
— naphtalin (Übers.) 5.
— phenyltoluchinoxalin (Lellmann, E. u. Donner, A.) 475.
— safrol (Ciamician, G. u. Silber, P.) 1024.
— oxydimethylheptamethylen (Kipping, F. S. u. Perkin jr., W. H.) 100.
Diiso-butylmethylenäther (Gorboff, A. u. Kessler, A.) 796.
— propenyl (Marinca, N.) 520.
Diketone, Einw. v. Aldehyden u. Ammoniak (Wadsworth, G. H.) 390. — neue Klasse (Béhal, A. u. Auger, V.) 313. — Reduktion (Japp, F. R. u. Klingemann, F.) 715. — Wrkg. v. Aldehyden u. Ammoniak (Wadsworth, G. H.) 118.
Diketopentamethylen (Hantzsch, A.) 22.
Dimethoxyphenylglyoxyls. (Ciamician, G. u. Silber, P.) 1024.

Dimethyl-adipins. (Auwers, K. u. Meyer, V.) 16.
— äthylpyridin (Dürkopf, E. u. Göttsch, H.) 765.
— akryls. (Gorboff, A. u. Kessler, A.) 796.
— allen, Einw. v. Chlorwasserstoff (Kondakow, J.) 311.
— amido-naphtol, Darst. (Gesellschaft für chemische Industrie) 701*.
— — thiophenol (Leuckart, R.) 760.
— anilinsulfos. (Michaelis, A. u. Godchaux, E.) 677.
— anthracen (Elbs, K.) 320.
— anthrachinon (Elbs, K.) 320.
— anthracylen (Elbs, K.) 321.
— benzoës. (Claus, A.) 937. 1056. 1057.
— bernsteins. (Bischoff, C. A. u. v. Kuhlberg, A.) 752. — symmetrische (Otto, R. u. Holst, G.) 1051; Beziehungen zur Pyrocinchons. (Bischoff, C. A. u. Voit, E.) 752.
— bernsteinsäuren, symmetrische (Bischoff, C. A. u. Voit, E.) 752.
— dicarboxylglutars. (Guthzeit, M.) 710.
— dinikotins. (Dürkopf, E. u. Göttsch, H.) 1001.
— dioxyhydrochinon (Nietzki, R. u. Rechberg, F.) 1022.
— diphenylaldin (Schmidt, Ch.) 264.
— glutars. (Guthzeit, M.) 710.
— heptamethylen (Kipping, F. S. u. Perkin jr., W. H.) 100.
— iso-phtals. (Claus, A.) 1058.
— — propenylcarbinol (Chupotsky, A. u. Marinca, N.) 519. — Einw. v. Säuren (Marinca, N.) 520.
— mandels. (Claus, A.) 1056.
— oxeton (Fittig, R.) 637; (Rasch, H.) 672. — carbons. (Fittig, R.) 637; (Rasch, H.) 672.
— phenyl-essigs. (Claus, A.) 1056.
— — glyoxyls. (Claus, A.) 1056.
— — methyl-carbinol (Claus, A.) 1056.
— — keton (Claus, A.) 1057.
— — nitrosomethylketon (Claus, A.) 1057.
— pyridin (Dürkopf, E. u. Göttsch, H.) 1001.
— — carbons. (Dürkopf, E. u. Göttsch, H.) 1001.
— succinamins. (Otto, R. u. Holst, G.) 1051.
— taurin (Gabriel, S.) 258.
— taurocarbamins. (Gabriel, S.) 258.
— terephtals. (Claus, A.) 1057. 1058.
— tetraphenyläthan (Willgerodt, C. u. Schiff, S.) 1052.
— thioharnstoff (Hecht, O.) 585.
— valerolakton (Zanner, A.) 421.
Dimethylenditoluiden (Grünhagen, H.) 967.
Dimidium (Ashe, J.) 76.
Dinaphtyl-äthan (Übers.) 4.
— amin (Kym, O.) 678. — Verhalten bei d. Kombination mit Diazobenzol (Matthes, P.) 272.
— harnstoff (Kym, O.) 678.
— — chlorid (Kühn, B. u. Landau, N.) 764.
Dinaphtylmethan (Claus, A. u. Ruppel, W.) 319.
Dinaphtylenketonoxyd (Claus, A. u. Ruppel, W.) 319.
Dinitro-benzidin (Täuber, E.) 763.
— dianthryl (Sachse, H.) 38.
— kresol, Schädlichkeit (Weyl, Th.) 92.
— phenacyltoluidin (Lellmann, E. u. Donner, A.) 475.
— resorcin, symmetrisches, Derivv. (Kehrmann, F.) 116.
Dinitroso-resorcin, Schädlichkeit (Weyl, Th.) 92.
— xylol (Pflug, L.) 474.
— xylol-carbons. (Claus, A.) 1056.
— — glyoxyls. (Claus, A.) 1056.
Dinsmoreprozeſs (Jouanne, G.) 555 (Carr, J.) 556.
Diopsid, Ätzfiguren (Greim, G.) 608. — sekundäre Zwillingsbildg. (Mügge, O.) 608.
Dioxanilid (Abenius, P. W.) 391.
Dioxy-amidonaphtalinchlorhydrat (Clausius, A.) 716.
— chinonäther (Nietzki, R. u. Rechberg, F.) 1022.
— chinone, Einw. v. salzsaurem Hydroxylamin (Kehrmann, F. u. Tiesler, W.) 390.
— diphenylamin, Synthese (Seyewitz) 317.
— methylenphenylglyoxyls. (Ciamician, G. u. Silber, P.) 1024.
— naphtalin (Clausius, A.) 716.
— — monosulfos. (Witt, O. N.) 782*.
— phenazin (Fischer, O. u. Hepp, E.) 903.
— phosphins. (Ville, J.) 640.
— pyromellithsäuretetraäthylester, Krystallform (Muthmann, W.) 248.
Diphenacyl-acetessigäther (Paal, C. u. Hoermann, A.) 273.
— essigs. (Paal, C. u. Hoermann, A.) 274.
— toluidin (Lellmann, E. u. Donner, A.) 475.
Diphenanthrenazotid (Leuckart, R.) 903.
Diphenyl-abkömmlinge (Täuber, E.) 763.
— amidomethylenphenylendiamin (Moore, J.) 262.
— aminorange, Schädlichkeit (Weyl, Th.) 93.
— bisazo-dimethylanilin (Reuland, J.) 36.
— — naphthol (Reuland, J.) 36.
— — resorcin (Reuland, J.) 36.
— bromtoluchinoxalin (Hartmann, A.) 966.
— carbons. (Kaiser, J.) 863.
— diacipiacin (Abenius, P. W.) 392.
— diäthylen (Rebuffat, O.) 1025.
— diamdooiazthiol (Hector, D. S.) 644.
— dicarbons. (Reuland, J.) 36.
— dichlor-äthylen, Einw. v. HJ (Redzko, W.) 533.
— — diacipiacin (Abenius, P. W.) 392.
— dicyanid (Reuland, J.) 36.
— disulfhydrat (Leuckart, R.) 760.
— derivate (Kaiser, J.) 862.
— ester, kohlensaurer (Eckenroth, H. u. Rückel, J.) 764.

Diphenyl-furfuran (Perkin jr., W. H. und Schloesser, A.) 108.
— — dicarbonsäureäthyläther (Perkin jr., W. H. u. Schloesser, A.) 108.
— — monocarbons. (Perkin jr., W. H. u. Schloesser, A.) 108.
— glutars., symmetrische (Zelinsky, N. u. Feldmann, M.) 318.
— imidphenylen (Limpricht, H.) 29.
— methylmethylenpyrazolon (Perkin jr., W. H.) 101.
— monocarbonsäureanilid (Leuckart, R.) 904.
— oxykyanidin (Pinner, A.) 476.
— parabans. (Abenius, P. W.) 391.
— phensacylpyridazon (Paal, C. u. Hoermann, A.) 274.
— phtaloyls. (Kaiser, J.) 862.
— rosamin (Heumann, K. u. Rey, H.) 31.
— sulfon-aceton (Otto, R. u. Rössing, A.) 760.
— — äthylamin (Otto, R.) 106.
— thiocarbamid (Werner, E. A.) 715. 905.
— trimethylencyanid, symmetrisches (Zelinsky, N. u. Feldmann, M.) 318.
Diphenylenketonoxyd (Arbenz, C.) 860.
Diphenylin, Abkömmlinge (Reuland, J.) 36.
Diphtherie, Entstehung (Löffler, F.) 691.
— bacillus (Zarniko, C.) 49.
Dipropyl-amidodisulfid (Lauer, W. E.) 899.
— dicarboxylglutars. (Guthzeit, M.) 710.
— disulfiddiphtalamins. (Gabriel, S. u. Lauer, W. E.) 389.
— disulfiddiphtalaminsaures K (Lauer, W. E.) 899.
— harnstoff (Hecht, O.) 585.
— thioharnstoff (Hecht, O.) 585.
— Dipropylentetrasulfid (Hagelberg, L.) 934.
Dipyr (Jannetaz, E.) 342.
Dipyrogallopropions. (Böttinger, C.) 936.
Disazofarbstoffe, Darst. durch paarweise Kombination v. Amidoazoverbb. (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 848*. — Schädlichkeit (Weyl, Th.) 93.
Dispersion aromatischer Verbb. (Barbier, Ph. u. Roux, L.) 786.
Dissociation d. Chlorhydrate d. Amine u. d. fettsauren Salze (Müller, J. A.) 788. — elektrolytische (Nernst, W.) 65. 145. — v. Salzhydraten (Lescoeur, H.) 306; u. d. analogen Verbb. (Lescoeur, H.) 788. — wasserhaltiger Verbb. (Müller-Erzbach, W.) 306.
— grad, Änderung durch die Temperatur (Übers.) 68.
— theorie (Le Blanc, M.) 207.
— versuche (v. Hofmann, A. W.) 895.
Disthen (Vernadsky, W.) 342.
Diterpo-dilakton (Fittig, R. u. Levy, S.) 671.
Diterpylsäuren (Fittig, R.) 636; (Fittig, R. u. Levy, S.) 671.
Dithio-cyans. (Hagelberg, L.) 934.
— hydrochinon (Leuckart, R.) 760.
Ditol-anazotid (Leuckart, R.) 902.
— amidomethylenphenylendiamin (Moore, J.) 262.
— diamidodinaphtyl (Übers.) 6.
— disulfhydrat (Leuckart, R.) 760.
— parabans. (Abenius, P. W.) 392.
Ditriazolverbb. (Bladin, J. A.) 218.
Ditrimethylen - phenyltriaminchlorhydrat (Goldenring, A.) 993.
— tetraselenid (Hagelberg, L.) 935.
Diuretin (v. Schroeder) 489.
Divalolakton (Rasch, H.) 672.
Divalonsäure (Fittig, R.) 637; (Rasch, H.) 672.
Dixylyl-äthylendiketon (Claus, A.) 1056.
— malonsäuredimethylester (Poppe, O.) 471.
Doleritstock bei Rongstock (Hibsch, J. E.) 62.
Dolomit (Gräff, F. F.) 54; (Sella, A.) 610.
Doppelsalze, Brechungsvermögen in Lsgg. (Doumer, E.) 508.
Dotterfarbstoffe, Nachweis (Bein, S.) 735.
Drehungsvermögen, Abhängigkeit von d. Konst. (Guye, Ph. A.) 985. — magnetisches, v. Salpeters. etc. (Perkin, W. H.) 76.
Druck, osmotischer (Lloyd, E. J.) 150; (Nasini, R.) 1048. — Beziehung zur freien Energie (Pupin, M.) 68. — kinetische Natur (Bredig, G.) 69.
Drucke, charakteristische (Natanson, L.) 307.
Dudgeonit (Heddle, M. F.) 286.
Dudleyit (Clarke, F. W.) 60.
Düngemittel, künstliche (Cohn, W.) 221.
Dünger, Methangärung (Schlösing, Th.) 185. (Berthelot) 184. 772.
— trockenmittel (Edwards, V.) 921.
— fabrikation, analytische Methoden (Morgen, A.) 984°.
Düngestoffe, Fabrikation (F. J.) 227.
Düngung auf Grund der Bodenanalyse (Bauer, R. W.) 222; (Fleischer, M.) 772.
Düngungsfragen (Wagner, P.) 920.
Düngungsverss. (Märcker, M.) 181; (König, M.) 984°. — im Donaumoos (Wagner, F.) 456°. — in Hannover (Salfeld) 504°. — auf leichten Sandparzellen (Güntz, E.) 456°. — auf schwerem Boden (Güntz, E.) 456°. — mit verschiedenen Phosphaten (Ulbricht) 456°.
Durylsäureanilid (Leuckart, R.) 904.

Ecgonin, Darst. u. Oxydationsprodd. (Boehringer, C. F. u. Söhne) 63*. — s. Rechtsecgonin.
Echtbraun, Schädlichkeit (Weyl, Th.) 93.
Echtgelb, Konst. (Eger, E.) 30.
Echugin (Böhm, R.) 408.
Echugon (Böhm, R.) 408.
Eichengerbss., Oxydation (Böttinger, C.) 1056.
Eigelb, Verbrennungswärme (Berthelot u. André) 1017.

Eikonogen (Meldola, R.) 453. — verglichen mit Pyrogallol (Hitchcock, R.) 454.
Eikonogenentwickler 552.
Eisen, Ausfällung als basisches Acetat (Warren, H. N.) 625. — Best. kleiner Mengen Al. (Stead, J. E.) 298; d. Phosphors (Bormann, K.) 144; (Weifsmann, C.) 191; Best. d. S (Cohen, J. B.) 542. (Archbutt, L.) 543; (Blum, L.) 976; des Si (Clerc) 192. — Einfl. fremder Stoffe Osmond, F.) 576. — elektrischer Widerstand (Le Chatelier, H.) 576. — Entphosphorung auf basischem Herde (Grüner, E.) 230; im Konverter (Bresson, G.) 230. — in d. Galle (Novi, J.) 1007. — Legierungen mit Chrom (Mallard, E.) 381. — mafsanalytische Best. im Ferrum reductum (Partheil, A.) 495. — Nachweis in organischen Geweben (Johnstone, A.) 351; u. Trennung (Wells, J. S. C. u. Vulte, H. T.) 192. — Rolle d. Fremdkörper (Osmond, F.) 669. — schmiedbares, Einfl. eines Si-Gehaltes (Ledebur, A.) 229. — Trennung (Pawlow, M. E.) 444; u. Best. (Brand, A.) 189. — Ursache d. Rostens (Brown, C.) 212. — Verbreitung u. Bedeutung im animalischen Organismus (Schneider, R.) 597.
— bahnhygiene (Wichert u. Löffler) 868.
— boracit (Ochsenius, C.) 609.
— drehspäne, Branderscheinungen (Weifsmann, G.) 420.
— erze, pyrithaltige, Entschwefelung (Valentine, S. G.) 780. — Wertbest. für Bessemereisen (Patterson) 1016°.
— glanz, sekundäre Zwillingslamellen (Mügge, O.) 608.
— kies, Darst. (Glatzel, E.) 607.
— nickellegierungen (Riley, J.) 990.
— oxycarbid, vermeintliches (Morell u. Coffin) 991.
— oxyd, Best. in Phosphaten 349; (Glaser, E.) 296; (Stutzer, A.) 351; (Jones, R.) 730. — Fällung mit Ammoniak (Lunge, G.) 295.
— — hydrat als Indikator (Minor, W.) 192.
— reaktion, makro- und mikrochemische (Zaleski, St. S.) 835.
— schwefelquelle, Marienborner (Schweissinger) 875.
— staub, Analyse (Wynne, A. J.) 1079.
— sulfat, Krystallform (Wyrouboff, G.) 375.
— sulfate, natürliche, aus Chile (Mackintosh, J. B.) 336.
Eisubstanz, Best. (Bein, S.) 741.
Eiweifs, Einfl. auf d. Verdauung d. stickstofffreien Nährstoffe (Rosenheim, Th.) 401. — Fällung aus Harn (Boymond) 299. — geformtes (Mikosch, C.) 719. — — Gerinnung durch Hitze (Haycraft u. Duggan) 275; (Fredericq, L.) 592; (Fredericq, L.; Haycraft, J. B.) 909. — von Hühnereiern (Corin, G. u. Bérard, E.) 126. — Nachweis in antipyrinhaltigem Harn (Reuter, L.) 980. — Zers. durch d. Bacillen d. malignen Ödems (Kerry, R.) 682. — Zerfall unter d. Einfl. d. Narcotica (Salkowski, E.) 406. — s. Hühnereiweifs.
Eiweifs-körper d. Blutes, Verhalten gg. Traubenzucker (Schenck, F.) 598. — Cyanreaktion (Gnezda, J.) 1030; — stickstoffhaltige Derivate, Bildungs- und Verbrennungswärme (Berthelot u. André) 986. — tiefer Zerfall (Stadelmann, E.) 802.
— stoffe auf den Blättern v. Pinguicula (Tischutkin, N.) 326.
— substanzen, Verbrennungswärme (Berthelot u. André) 1018.
— umsatz beim hungernden Menschen (Munk, J.; Klemperer, G.; Munk, J.) 403.
— zerfall, Einfl. einiger Narkotika (Taniguti, K.) 914.
Elaterit (Morrison, W.) 284; (Macadam, J.) 285.
Elektrizität, Anw. b. chem. Operationen (Taylor, W. F. & Co.) 623; (Fessenden, R.) 201. — Einw. auf die Gewächse (Bruttini, A.) 1065. — zur Konservierung v. gegorenen Getränken (Foth, G.) 490.
Elektrolyse zwischen Lsgg. (Lehmann, O.) 204. — eines Salzgemenges in wss. Lsg. (Houllevigne, L.) 817.
Elektrolyte, Gleichgewichtsverhältnisse (Arrhenius, S.) 658.
Elektrolytische Trennungen (Smith, E. F. u. Frankel, L. K.) 878.
Elektromotorische Kraft desselben Metalles in verschiedenen Elektrolyten (Magnanini, G.) 1045.
Element, galvanisches, mit Ag-Hg (Streintz, F.) 204.
Element, neues chemisches (Grünwald, A.) 630.
Elemente, chemische (Vernon, H. M.) 509; relative Mengen (Clarke, F. W.) 309; Linienspektren (Rydberg, J. R.) 891.
Elemente, galvanische, Beziehungen zwischen thermischer Energie und Stromenergie (Jahn, H.) 660; Erregungsflüssigkeit (Liebert, E.) 301*; Erregungspasten (Zierfufs, A.) 301*; Füllungsmasse (Corsepius, M.) 300*; (Hoppe, L. u. Hoppe, G.) 95*; Theorie (Warburg, E.) 69; trockene (Bender, E.) 367*.
Emetin, alkalimetrische Best. (Blunt, Th. P.) 881.
Emmens. (Emmens, S. H.) 503*.
Energie, chemische, Zunahme an d. freien Oberfläche (Spring, W.) 305.
Ensilage in England (Lawes, J. B. u. Gilbert, J. H.) 223. — Versuch (Völker, J. A.) 223.
Enzymologie (Lützen, J.) 681.
Epigenit (Igelström, L. J.) 653.

Epistilbit (Heddle, M. F.) 286; neue Fundorte (Heddle, M. F.) 287.
Erden, alkalische, Charakteristik (Brügelmann, G.) 959. — seltene (Lecoq de Boisbaudran) 419.
Erdgas, Benutzung (Lyte, F. M.) 554.
Erdöl v. Baku, die darin vorkommenden Säuren (Aschan, O.) 898.
— industrie, kaukasische (Mendelejeff, D.) 554.
— quellen Rumäniens (Taubes-Bârladu S.) 553.
Erschöpfung des Bodens ohne Dünger (Dehérain, P. P.) 187.
Eruptionsreihe v. Mézenc u. Meygal (Termier, P.) 875.
Eruptivgesteine d. Umgegend v. Sarn (Harker, A.) 698.
Erythrit, Derivv. (Grimaux, E. u. Cloez, Ch.) 708. — Einw. auf alkalische Alkoholate (de Forcrand) 987.
Essigessenz, Frankfurter (Proskauer, B.) 132.
Essigsäure, antiseptischer Wert (Schäffer, R.) 489. — Destillation (Wilson, J. A.) 524.
Eucalyptol (Pannetier) 439.
Eucalyptusöl (Schimmel & Co.) 44.
Eudialyt aus Arkansas (Hidden, W. E. u. Mackintosh, J. B.) 283.
Eudidymit v. Arö (Nordenskjöld, A. E.) 611.
Eugenol (Ciamician, G. u. Silber, P.) 1024.
Eukairit aus Argentinien (Otto, R.) 1075.
Euxanthon-gruppe (Gräbe, C.) 36.
— säure (Gräbe, C.) 38.
Evonymin (Naylor, W. A. H. u. Chaplin, E. M.) 441.
Evonymus, Wurzelrinde (Naylor, W. A. H. u. Chaplin, E. M.) 441.
Exalgin (Merck, E.) 407; (Ritsert, E.) 438.
Explosivstoffe, rauchlose (Abel, F.) 847. 888.
Extrakte, gerbstoffhaltige, Konservierung (Hauff, J.) 559*.
Extraktionsapparat (Knöfler, O.) 624; (Thorpe, T. E. u. Robinson, H. H.) 679; (Dziegielowski, J.) 739; (Konther, F.) 8.

Fällung (Watson, G.) 958.
Fälschungen in Brasilien (Campos da Paz) 414. — in d. Vereinigten Staaten (Abbott, S. W.) 414. — Nachweis durch optische Analyse (Jean, F.) 948.
Färbung, Beziehungen zur chem. Konst. (Kehrmann, F.) 896.
Fävoerlith (Heddle, M. F.) 286.
Fäulnis im Darmkanal (Wasbutzki, M.) 402. — Stickstoffverlust (v. Krause, H.) 1065.
Farben, Analyse (Lovibond, J. W.) 540.
— reaktionen d. Kohlenstoffverbb. (Nickel, E.) 926.
— Zerstreuung aromatischer Verbb. (Barbier, Ph. u. Roux, L.) 786; wss. Lsgg. (Barbier, Ph. u. Roux, L.) 890.
Farbhölzer, Best. d. Wassergehaltes (Knöfler) 202.
Farbstoff, blauer, aus salzsaurem Nitrosodimethylanilin (Gesellschaft f. chemische Industrie) 1015*. — blauvioletter, Darst. durch Einw. von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf Gallamins. (Geigy, J. R. & Co.) 455*. — von Diaptomus (Blanchard, R.) 594. — grüner schwefelhaltiger, aus α-Nitronaphtalin (Bennert, C.) 301*. — d. Idulinreihe (Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning) 782*. — wasserlöslicher, grüner (Bennert, C.) 558*.
Farbstoffe, basische (Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.) 503*. — beizenfärbende, aus Triphenylmethan (Geigy, J. R. & Co.) 558*. — Best. mittels ihrer Absorptionsspektren (Patterson, T. L.) 539. — blauschwarze, indulinartige aus Safraninen (Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.) 782*. — Darst. aus Fluoresceïnchlorid (Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning) 304*. — Darst. durch Kondensation von Methylbenzylanilinsulfos. od. Äthylbenzylanilinsulfosäure mit aromatischen Aldehyden (Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation) 951*. — gelbe u. braune, Darst. durch Einw. nitrierter Diazoverbb. auf Oxycarbonss. (Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning) 304*. — graue, aus Nitrosodimethylanilin u. dessen Homologen (Société Anonyme des Matières Colorantes et Produits Chimiques de St. Denis) 502*. — grüne u. blaugrüne, aus der Malachitgrünreihe (Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning) 416*. 712*. — grüne, aus der Malachitgrünreihe (Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning) 702*. — aus d. Gruppe d. m-Amidophenolphtaleïns (Badische Anilin u. Sodafabrik) 305*. 416*. — melanotischer Sarkome (Brandl, J. u. Pfeifer, L.) 831. — aus p-Nitrotoluolsulfos., Darst. (Leonhardt, A. u. Co.) 416*. — organische, Wrkg. auf das Gefieder der Vögel (Sauermann) 179. — rote, basische (Kalle & Co.) 784*. — schwarze, Darst. durch Einw. d. Nitrosoderivv. tertiärer aromatischer Amine auf Oxydiphenylamine (Leonhardt, A. & Co.) 951*. — violette, d. Safraningruppe (Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning) 503*. — wasserlösliche, blaue, aus m-Diamidoazobenzol (Casella, L. & Co.) 784*. — wasserlösliche, Darst. (Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning) 952*. — wasserlösliche, indulinartige (Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.) 558*. — d. Zapfen von Abies excelsa (Macchiati, L.) 164.
Fayence, Bedrucken (Martini, L.) 302*.
Federn, Färben (Erdmann, H.) 951*.

Feigenkaffee (Kernauth, C.) 605.
Feldspat (Lacroix, A. u. Baret, Ch.) 654.
— krystalle aus d. Basalten d. Insel Mull (Holland, Th. H.) 285.
Felle, Befreiung v. Kalk (Hauff, J.) 703*.
Fenstergläser, antik-irisierende (Grosse, F. E.) 64*.
Fergusonit v. Llano County (Hidden, W.E. u. Mackintosh, J. B.) 282.
Ferment, diastatisches, des Bacillus heminecrobiophilus (Arloing) 326; der Leber (Kaufmann) 596. — zuckerzersetzendes, im Chylus (Lépine, R.) 914.
Fermente der Blutgerinnung (Latschenberger, J.) 912. — invertierende (Kellner, O., Mori, Y. u. Nagovka, M.) 909. — Leim u. Fibrin lösende u. diastatische d. Mikroorganismen (Fermi, C.) 537. — ungeformte, Wrkg. (de Jager, L.) 681. — d. Verdauung (Schipiloff, C.) 913.
Ferricyankalium, Darst. (Kassner, G.) 212.
Ferrisalzlsgg., normale, Darst. ohne Titrierung (French, W.) 140.
Ferrochrom, Analyse (Ziegler, A.) 352. — Bestandteile (Ziegler, A.) 98.
Ferrocyan-kalium, Ungiftigkeit (Carles, P.) 407.
— salze, Best. (Zaloziecki, R.) 878.
— verbb., Best. in d. Nebenprodd. d. Gasfabrikation (Gasch, R.) 294.
Ferromagnesiumglimmer (Clarke, F.W.) 60.
Ferronatrit (Mackintosh, J. B.) 336.
Ferrostibian (Igelström, L. J.) 653.
Ferrowolfram, Analyse (Ziegler, A.) 352. — Bestandteile (Ziegler, A.) 98.
Ferrum reductum, maßanalytische Best. (Wynne, A. J.) 1079.
Fett, Best. in d. Milch (Stokes, A. W.) 359; (Bondzynski, St.) 447; (Lezé) 881; in Mohnkuchen (Baessler, P.) 368. — in d. käuflichen Futterstoffen, Ranzigkeit (Heinrich) 775. — maßanalytische Best. in Milch (Parsons, Ch. L.) 356. — Verdauung (Rosenheim, Th.) 402.
Fettanalyse (Nördlinger, H.) 357.
Fette, Erstarrungspunkte (Terreil, A.) 639. — Extraktion mittels schwefliger Säure (Grillo, W. und Schröder, M.) 703*. — fremde, Nachweis in d. Butter (Jorissen, A. u. Henrard, J.) 816. — Nachweis v. Harzöl (Holde) 882. — Resorption aus d. Darmkanal (Arnschink, L.) 833.
— ferment (Schipiloff, C.) 46.
— gehalt, Berechnung (Fleischmann, W.) 447.
— körper, neutrale Verbb. mit Chlorschwefel (Sommer, A.) 702*. 784*.
— reihe, Nitroverbb. (Bewad, J. J.) 420.
— resorption (Gröper, E.) 177.
— säuren, Best. im Türkischrotöl (Guthrie, F.) 447; (Williams, R.) 743. — Einfl. auf d. Gaswechsel d. Tiere (Munk, J.) 172. — Einw. v. $P_2O_5$ (Kipping, F. S.) 961. — Elektrolyse (Bunge, N. A.) 382. — flüchtige, in d. ranzigen Butter (Corbetta, P.) 799.
Fette, schwärze (Campe, E.) 558.
Feuchtigkeit, Best. in d. Luft (Haldane, J. S. u. Pembrey, M. S.) 835.
Fibrin, Verbrennungswärme (Berthelot u. André) 1017.
Fibrinlösende Fermente d. Mikroorganismen (Fermi, C.) 537.
Fibroïn, Verbrennungswärme (Berthelot u. André) 1018.
Fichtelit (Bamberger, E. u. Strasser, L.) 319; (Spiegel, L.) 320.
Fiebermittel, konträre Wrkg. (Henschen, S. E.) 93. — neues (Kobert, R.) 487.
Fiedlerit (v. Rath, G.) 611.
Filtration, Erleichterung (Warren, H. N.) 625.
Filtres sans pression (Kübler) 720.
Filtrieren, mit selbstthätigem Nachfüllen (Kleinstück, O.) 1042.
Filtrierglocke (Burgemeister, A.) 627.
Fischdünger (Kellner, O.) 182.
Fischfleisch, Verdaulichkeit, Einfl. d. Zubereitung (Herter, E. u. Popoff) 175.
Fischgift, aus Afrika stammendes (Raue, B.) 914.
Fischöle, Analyse (Moore, R. W.) 847.
Flachsfaser, Bestandteile (Cross, C. F. u. Bevan, E. J.) 114. 758.
Flammen, gekühlte (Levoir, L. C.) 444.
Flaschen, Reinigen (Goldammer, A.) 434.
Flaveosin (Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning) 503*.
Fleischextrakt, Unters. (Warren, H.N.) 361.
Fleischfresser, Alkalienausscheidung (Jolin, S.) 770.
Fleischgift, neues (Moulé, M.) 434.
Flinkit (Hamberg, A.) 337.
Flüsse, Selbstreinigung (Prausnitz, W.) 866.
Flüssige Verbb., physikalische Eigenschaft. (Lossen, W.) 73.
Flüssigkeiten, innere Reibung (Wagner, J.) 657.
Flugstaubgewinnung (Müller, R.) 777.
Fluor, Darst. u. Dichte (Moissan, H.) 153. — Einw. auf Kohlenstoff (Moissan, H.) 572; (Berthelot) 573. — Farbe u. Spektrum (Moissan, H.) 154.
Fluoresceïnchlorid, Darst. v. Farbstoffen (Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning) 304*. — Imidoverb. (Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning) 301*.
Fluoreszenzerscheinungen, neue (Lecoq de Boisbaudran) 509.
Fluoreszierende Körper, neue (Lecoq de Boisbaudran) 305.
Fluorit (Sella, A.) 610; (v. Rath, G.) 611.
Fluoroform (Meslans) 749; (Chabrié, A.) 750. — Darst. u. Eigenschaften (Meslans) 854.
Fluorsalze, industrieller Wert (Netto, M.) 451.

Fluorwasserstoffs., Reinigung (Hamilton, R.) 135.
Flufsspat (Gräff, F. F.) 54. — Anw. in d. Metallurgie (Foehr) 778.
Flufsreinigung (Dornblüth, F.) 868.
Foraminiferen, fossile Schalen (Meunier, St.) 875.
Formaldehyd, Anw. zur Bereitung v. Platinrohr (Loew, O.) 577. — Darst. u. Best. (Eschweiler, W.) 582. — in der Photographie (Schnaufs, J.) 453. — Wrkg. auf d. Pflanzen (Bokorny, Th.) 398.
— natriumdisulfit (Schnaufs, J.) 453.
— schwefligs. (Eschweiler, W.) 583.
Formose, kryoskopisches Verhalten (v. Klobukow, N.) 516.
Formyl-äthylphenylketon (Claisen, L. u. Meyerowitz, L.) 256.
— amidophenyläther (Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.) 868*.
— benzylamin (Leuckart, L.) 902.
— desoxybenzoin (Claisen, L. u. Meyerowitz, L.) 256.
— diäthylketon (Claisen, L. u. Meyerowitz, L.) 256.
— dibenzylamin (Leuckart, R.) 902.
— propylphenylketon (Claisen, L. und Meyerowitz, L.) 256.
— xylidin (Pflug, L.) 473.
Fragmente, indische (Tschirch, A.) 919.
Franceïne, bromierte (Georgesco) 643.
Frangulin (Thorpe, T. E. und Robinson, H. H.) 323. 679.
Fructose (Fischer, E.) 856.
Fucaceen, Gasarten in d. Blasen (Wille, N.) 1006.
Fucusol (Bieler, K. u. Tollens, B.) 256.
Fugugift (Takahashi, D. u. Inoko, Y.) 408.
Fumars., Synthese (Keiser, E. H.) 855. — Verbrennungswärme (Ossipoff, J.) 954.
— dimethyläther, Wärmewert (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 80.
Fütterungsverss. mit Milchkühen (Fjord, N. J.; Goesmann, C. A.) 504°.
Furotolidin (Schiff, H. u. Vanni, A.) 942.
Fuselöl (Long, J. H. u. Linebarger, C. E.) 983.
Futtermittel, Qualitätsprüfung (Emerling, A.) 504°. — Trocknen in indifferenten Gasen (Förster, O.) 223. — Gehalt an Senföl liefernden Substanzen (Ulbricht) 774.

Gabbrogruppe, neuer Typus (Koch, M.) 290.
Gadolinit (Genth, F. A.) 279.
— v. Llano County (Hidden, W. E. und Mackintosh, J. B.) 281.
Gärung, alkoholische, des Invertzuckers (Gayon, U. u. Dubourg, E.) 1002; durch den Soorpilz (Linossier, G. u. Roux, G.) 1002. — ammoniakalische, d. Harnsäure (Sestini, F. u. L.) 1064. — Bildg. v. $SO_2$ (Haas, B.) 499. — Einfl. d. Kohlens. u. d. Lüftung (Durin, E.) 681. — Einfl. d. d. Lüftung (Durin, E.) 90. — schleimige (Van Laer, H.) 804. — Verluste (Durin) 781.
Gärungen, falsche (Adametz, L.) 912. — schleimige (v. Laer, H.) 237.
Gärungsvermögen d. ellipsoidischen Weinhefe (Rommier, A.) 803.
Galaheptose (Fischer, E.) 856.
Galaktonsäure, Reduktion (Fischer, E.) 856.
Galaktose (Fischer, E.) 856. — Identität mit Cerebrose (Brown, H. T. u. Morris, G. H.) 315. 469.
— carbons., Reduktion (Fischer, E.) 856.
Galle, Einfl. auf d. Verdauung d. Stärke (Martin, S. u. Williams, D.) 401. — Eisengehalt (Novi, J.) 1007. — Sekretion u. Zus. (Gorodecki, H.) 399.
Gallussäure (Roser, W.) 42. — Oxydation (Böttinger, C.) 1056.
— methyläther, Wärmewert (Stohmann, F., Kleber, C. und Langbein, H.) 80.
Galmei (Holmes, W. M.) 434. — Best. d. Cd (Minor, W.) 445.
Galvanoplastik (Reinfeld, A. K.) 951*.
Gasanalyse, technische (Thörner, W.) 136; (Schmidt, O.) 1077; (Leybold, W.) 1078; mittels d. Bunte'schen Gasbürette (Leybold, W.) 1011.
Gasanalysenapparate, Absorptionsgefäfse (Greiner u. Friedrichs) 975.
Gasaustausch der Pflanzen, Einfl. organischer Säuren (Mangin, L.) 168.
Gasbereitung nach Dinsmore (Jouanne, G.) 555; (Carr, J.) 556.
Gasbrenner (Reimann, L.) 703*. — für Laboratoriumszwecke (Gröger, M.) 147. — neuer (Stutzer, A.) 1042.
Gasbürette, Bunte'sche (Leybold, W.) 1011.
Gase, Ausnützungsgrad (Jurisch, K. W.) 515. — Best. d. spez. Gew. (Cooke, J. P.) 511. — reine, einfache und schnelle Entwickelung (Borntträger, H.) 973.
Gas-entwickelungsapparat (Raikow, P. N.) 623; (Burgemeister, A.) 626; Vorrichtung zur Entleerung (Hertzog, A. C.) 627.
— feuerungsfrage, heutiger Stand (Fischer, F.) 225.
— gesetze in Lagg. (Noyes, A. A.) 660.
— kohlen, Verschiedenheit d. Destillationsprodd. (Smith, W.) 616°.
— leitungsröhren, Naphtalinverstopfungen (Smith, W.) 556.
— reduktionsröhren (Lunge, G.) 973. — Füllung (Rey, H.) 974.
— reinigung mit O (Valon, W. A.) 500.
— ventil, neues (Raikow, P. N.) 690.
— volumeter (Lunge, G.) 745.
— volumetrische Analyse (Lunge, G.) 731.
— wage (Müller, F. C. G.) 68.
— wage, neue (Lux, F.) 202.

Gaswasser, bessere Verwertung (Bunte, H.) 554.
Gebläselampe (Stutzer, A.) 1042.
Geddinsäure (Sullivan, C. O.) 316.
Gedrit (Ussing, N. V.) 58.
Gefrierpunkt, Erniedrigung (Pickering, S. U.) 632; (Eykman, J. F.) 206.
— gesetz v. Lagg. (Pickering, S. U.) 150; (Ramsay) 152.
Geifseln der Mikroorganismen, Färben (Löffler, F.) 140.
Gelatine, Bleichen (Widmer J.) 303*.
Generatorgas, Best. d. $CO_2$ (Thörner, W.) 196.
Genufsmittel, Aschenbest. (Kwasnik, W.) 795. — gerichtliche Begutachtung (Bein, S.) 867.
Geochemische Studien (Stoklasa, J.) 343.
Geologie d. Kap Breton Insel (Gilpin) 698. — d. Kerguelen Insel (Rénard) 698.
Geraniumöl, indisches (Semmler, F. W.) 1001.
Gerbbrühen, Konservierung (Hauff, J.) 559*.
Gerbsäure, Best. (Procter, H. R.) 865.
Gerbsäuren, zur Chemie ders. (Etti, C.) 118.
Gerbstoff, Verhalten in d. Pflanzen (Busgen, M.) 397. — Vorkommen (Bokorny, Th.) 1005.
Gerhardtit (Bourgeois, L.) 874.
Gerinnungsfermente, Wirkungsweise (Latschenberger, J.) 912.
Gerste, Einquellen (Heinzelmann) 560°. — Vakuumstrockenmethode (Rüber, C. N.) 887.
Gerstenpflanze, Wachstum (Sykes, W. J.) 769.
Gesetz d. Gefrierpunkte v. Lagg. (Pickering, S. U.) 632. — d. gröfsten Arbeit (Colley, R.) 895. — periodisches (Newlands, J. A. R.) 788; algebraischer Ausdruck (Carnelley, Th.) 374.
Gesteine Corsikas (Rupprecht, G.) 726. — d. nördl. Frankreichs (Boursault, H.) 875. — für d. Porzellanfabrikation in China, Zus. (Vogt, G.) 451. — d. sedimentären Mulde v. Airolo (Grubenmann U.) 697.
Getränke, gegorene, Konservierung durch Elektrizität (Foth, G.) 490.
Getreidespielarten, Anbauwert (Maercker) 504°.
Gewerbekrankheiten (Röhl, M.) 915.
Gewicht d. Gase, Best. mittels d. Wage (Müller, F. C. G.) 68. — spezifisches, Best. (Kleinstück, O.) 628; (Schall, C.) 892. — Flasche zur Best. (Warden C. J. H.) 10. — v. Fll., Best. (v. Divis, J. V.) 245. — v. Fll. u. Gasen, Best. (Eichhorn, A.) 245. — v. Gasen, Best. (Cooke, J. P.) 511. — d. Gase, Best. (Müller F. C. G.) 68.
Geysirquellen (Hague, A.) 345.
Gharz (Grimbert, L.) 112.
Gifte, Best. in Leichenteilen (Seyda, A.) 449. 742.
Giftwirkung d. chlorsauren Salze (v. Limbeck, R.) 915.
Gipsphosphat (Meyer, Th.) 492.
Gipszwillinge auf Kesselstein (Lacroix, A.) 653.
Gismondin vom Hohenberg bei Bühne (Rinne, F.) 289.
Gläser d. Handels, Entglasung (Appert u. Henrivaux) 229.
Glättepulver, Darst. (Diesing, F.) 783*.
Glas, Durchdringlichkeit für W. (Berthelot) 851.
Glaseinschlüsse, sekundäre (Bruhns, W.) 656.
Glaserit (Bücking, H.) 56.
Glasröhren, dicke, Schneiden (Muck, F.) 1043.
Glaswolle zum Filtrieren (Warren, H. N.) 625.
Glauberitkrystalle v. Leopoldshall b. Stafsfurt (Luedecke, A.) 277.
Glimmer-analysen (Becker, A.) 291.
— gruppe (Clarke, F. W.) 59.
Globiocephalus melas, Milch (Frankland, P. F. u. Hambly, F. J.) 597.
Globuline d. Hühnereiweifses (Corin, G. u. Bérard, E.) 126.
Glucoheptose (Fischer, E.) 856.
Glutakons. (Buchner, E.) 756.
Glutaren-diamidoxim (Biedermann, J.) 267.
— diazoximdiäthenyl (Biedermann, J.) 267.
— imidodioxim (Biedermann, J.) 267.
Glutarsäuren, dialkylsubstituierte (Guthzeit, M.) 710.
Glutin, Verb. mit Metaphosphors. (Lorenz, R.) 1028.
Glycerin (Obenaus) 487. — abweichendes Vorkommen (Nagelvoort, J. B.) 436. — Best. d. Aschengehaltes (Vizern, M.) 361; in Rohglycerinen (Filsinger, F.) 548; in vergorenen Getränken (Friedeberg, O.) 838. — Einfl. auf d. Gaswechsel d. Tiere (Munk, J.) 172. — Einw. v. Schwefel (Keutgen, C. H.) 523. — Gebrauch zur Aufbewahrung v. Schwefelwasserstofflsgg. (Shilton, A. J.) 136. — Gewinnung (Glaser, F. C.) 782*. — Nachweis (Kohn, Ch. A.) 739. — Prüfung (Wainwright, J. H.) 980. — reine Gärung (Frankland, P. F. u. Fox, J. J.) 803. — Synthese mittels unterchloriger Säure (Reformatzky, S.) 18. — ungesättigtes, aus Diallylcarbinol (Dubinevič, V.) 15. — wasserfr., Best. im käuflichen (Deiss, E. u. Deiss, Ch.) 1034.
— bromal (Niemilowicz, L.) 933.
— sorten d. Handels, Analyse (Vizern, M.) 950.
Glycinamide (Abelius, P. W.) 119.
Glykogen, Alagerung u. Schwinden (Praus-nitz, W.) 830. — in pathologischen Neubildgg. und den menschlichen Eihäuten (Langhans, Th.) 917.

Glykolsäure, direkte Synthese (Henry, L.) 898.
— nitril (Henry, L.) 898.
Glykolylphenylglycin (Abenius, P. W.) 119.
— amid (Abenius, P. W.) 119.
Glykons., Reduktion (Fischer, E.) 856.
Glykosamin, Benzoësäureester (Kueny, L.) 826.
Glykose, Benzoësäureester (Kueny, L.) 826.
— carbons., Reduktion (Fischer, E.) 856.
Glykoside, Benzoësäureester (Kueny, L.) 827.
Gneifsgesteine v. Lizard (Fox, H.) 697.
Gold, Best. kleiner Mengen (Tate, G.) 444. 615. — gediegen, in Kalkspat (Diller, J. S.) 652.
— artiger Überzug für Metallgegenstände (Dittrich, J.) 301*.
— erze, Abrösten (Christy, S. B.) 504°. — californische (Purtscher, E.) 289.
— extraktion (Macarthur, J. S.) 885.
— kaliumbromid, Krystallform (Muthmann, W.) 81.
— platinlegierungen, Verhalten b. Schmelzen (Matthey, E.) 669.
Gramineen, Keimung (Brown, H. T. und Morris, G. H.) 1006.
Granat v. Arendal, Absonderung (Mügge, O.) 608. — v. Aulus (Lacroix, A.) 654.
Granit, Riebeckit führender, v. Corsika (Le Verrier, U.) 872.
Graphit, Best. d. C (Widmer, J.) 977. — Oxydation (Hübener) 822.
— kohlenstoff, verschiedene Zustände (Berthelot u. Petit, P.) 463. 930.
— oxyd, Verbrennungs- u. Bildungswärme (Berthelot u. Petit, P.) 463. 930.
Grasarten, Zus. u. Proteïn (Emmerling u. Loges) 775.
Grindwal, Milch (Frankland, P. F. und Hambly, F. J.) 597.
Grossular (Lacroix, A. u. Baret, Ch.) 654.
Grünfutter, Konservierung (Gretel, A.) 504°.
Grundgebirge (Rosenbusch, H.) 695.
Gummi arabicum, Unters. (Liebermann, L.) 1080.
— Senegal, Unters. (Liebermann, L.) 1080.
— tierisches, im Harn (Albertoni, P.) 399.
Gummiart, neue (Sickenberger E.) 712.
Gummit v. Llano County (Hidden, W. E. u. Mackintosh, J. B.) 283.
Gunnarit (Landström, G.) 694.
Gyrolith in Indien (Heddle, M. F.) 286. — Krystallform (Heddle, M. F.) 287.

Haare, Färben (Erdmann, H.) 951*.
Hämatoxylin, Wrkg. v. Chlor (Macfarlane, W. W. u. Clarkson, Ph. S.) 865.
Hämoglobin, Einw. d. Leberzelle (Anthen, E.) 174. — Verbrennungswärme (Berthelot u. André) 1017. — Absorptionsverhältnisse (Jolin, S.) 170.
Hämoglobinurie (Babes, V.) 1003.
Hämosiderin (Abel, J. J.) 1007.
Häute, Befreiung v. Kalk (Hauff, J.) 703*.
Hafer, Wurmkrankheit (Prillieux) 504°.
Halogene, Verdrängung durch Sauerstoff (Berthelot) 788.
Halogensauerstoffss., Zers. beim Erhitzen (Potilitzin, A.) 72.
Halogenthymochinone, Isomerie (Kehrmann, F.) 259.
Handelsglycerin, Aschengehalt (Vizern, M.) 361.
Handgriffe, praktische (Warren, H. N.) 745.
Hanföls., Oxydation (Saytzeff, A.) 16.
Harn, Best. d. Zuckers (Guttmann, P.) 355; (Purdy) 1031; d. Harnsäure (Bayrac) 740; d. Phosphors. (Chappelle) 813. — Einfl. v. Sauerstoffinhalationen auf die Stickstoffprodd. (Krafft) 174. — Eisenausscheidung (Gottlieb, R.) 770. — Fällung d. Eiweifses (Boymond) 299. — Gehalt an tierischem Gummi (Albertoni, P.) 399. — melanogene Substanz (Brandl, J. u. Pfeiffer, L.) 831. — Nachweis von Antipyrin (Mercier) 737; von Eiweifs (Reuter, L.) 980; v. Jodoform (Choay u. Gautrelet) 353; d. unterschwefligen Säure (Presch, W.) 405; von Zucker (Rosenfeld, G.) 1030; (Hirschl, J. A.) 836. — Prüfung auf Zucker (Catillon) 353. — Rosenbach'sche Reaktion (Ewald) 814. — Vorkommen v. Milchs. (Heufs, E.) 596; v. Urethan (Jaffé, M.) 832.
Harne, Jodzahl (Jolles, A.) 970.
Harnsäure, ammoniakalische Gärung (Sestini, F. u. L.) 1064. — Ausscheidung (Salkowski, E.) 1008. — Best. (Arthaud u. Buttle) 740; im Harn (Bayrac) 740.
Harnstoff, Ausscheidung, Einfl. d. Muskelarbeit (Bleibtreu, L.) 600. — Best. (Seiler, F.) 356; (Dott, D. B.) 1032. — Bildungs- und Verbrennungswärme (Berthelot u. Petit, P.) 79. 954.
— chlorid, Synthese (Gattermann, L. u. Rossolyme, A.) 994.
— chloride, aromatische (Kym, O.) 678.
Harz, Destillationsprod. (Brownsword, F. u. Cohen, J. B.) 558.
Harze, Analyse (Bamberger, M.) 948.
Harzöl; Nachweis in Fetten u. Mineralölen (Holde) 882.
Harzseifen, harte (Rödiger, W.) 1064*.
Haughtonit (Clarke, F. W.) 60.
Hausenblase, Verbrennungswärme (Berthelot u. André) 1018.
Hautthätigkeit, Beziehung der Kleidung (Cramer, E.) 869.
Hefe, reine, für Weifsbier (Heinzelmann, G.) 1036. — Reinkultur (Hansen, E. Ch.) 842. (Schweifsinger) 843.
— forschung, Entwickelung u. praktische Bedeutung (Lindner, P.) 89. 325. 490.
— weine (Amthor, C.) 237.

Hefezellen, als Amöbennahrung (Lindner, P.) 45. — numerisches Wachstum (Brown, A. J.) 803.
Hektographenmasse (Jolles, A.) 888.
Heptamethylen, Derivv. (Markownikoff) 711.
Heptit (Fischer, E.) 856.
Heptolakton (Schmidt, A.) 387.
Heptonsäure (Fischer, E.) 856.
Heptose (Fischer, E.) 856.
Heptylensäuren (Schmidt, A.) 387.
Heptylsäuren, Einw. v. $P_2O_5$ (Kipping, F. S.) 961.
Heringsfutterkuchen (Nilson, L. F.) 494.
Heulandit (Lacroix, A.) 654; (Lacroix, A. u. Baret, Ch.) 654.
Hexa-brom-dianthryl (Sachse, H.) 38.
— — tetramethylen (Sabanejew, A. P.) 521.
— chlor-benzol (Hugounenq, L.) 27. — rauchende Salpeters. (Istrati) 643.
— — dianthryl (Sachse, H.) 38.
— — dibromacetylaceton (Zincke, Th. u. Kegel, O.) 530.
— — pentenoxycarbons. (Zincke, Th. u. Küster, F.) 800.
— — phloroglucin (Herzig, J. u. Zeisel, S.) 118.
— hydro-chinolin (Bamberger, E. u. Lengfeld, F.) 1028.
— — pseudocumol (Konowalow, M. J.) 426.
— naphtencarbons. (Aschan, O.) 898.
Hexose (Fischer, E.) 856.
Hexyl-alkohol, neuer (Freund, M. u. Herrmann, P.) 468.
— amin (Freund, M. u. Herrmann, P.) 469. — neues (Freund, M. u. Herrmann, P.) 468.
— aminchlorhydrat (Freund, M. u. Herrmann, P.) 468.
— butylen (Riechelmann, R.) 423.
— harnstoff (Freund, M. u. Herrmann, P.) 68.
— parakons. (Fittig, R.) 423.
Hexylen-bromid aus d. Diallyl (Demjanow, N. J.) 521.
— erythrit (Reformatzky, S.) 798.
— erythritoxyd (Reformatzky, S.) 797.
Himbeersaft, Unters. (Lecco, T.) 737.
Hippurs., Bildungs- u. Verbrennungswärme (Berthelot u. André) 986.
Hjelmit (Weibull, M.) 611.
Hochofen-gas, verbranntes, Zink- u. Bleigehalt (Vita, A.) 549.
— schlacken, Anw. zur Cementfabrikation (Grosclaude) 1016.*
Höllensteinlsgg., desinfizierende Wrkgg. (Jerosch, G.) 805.
Holz-geist, Bestandteile (Wladesco) 960.
— gummi (Allen, E. W. u. Tollens, B.) 469.
— mehlfutter, Proteïngehalt (Devarda, A.) 443.
— stoff, Best. d. Wassergehaltes (Knöfler) 202.
— wolle (Ramann, E. u. u. Kalitsch) 923.
Homo-benzenylamidoxim (Schubart, L. H.) 861.
— benzenylhydrazoximamidohomobenzyliden (Stieglitz, J.) 271.
— benzoylhomobenzenylamidoxim (Stieglitz, J.) 271.
— betaïn (Weifs, J.) 858.
— chelidonin (Selle, F.) 221.
— cholin (Partheil, A.) 314.
— phtalenamidimidoxim (Eichelbaum, G.) 267.
— terephtalamins. (Mellinghoff, W.) 261.
— terephtalen-diamidoxim (Rosenthal, E.) 267.
— — diazoximdiäthenyl (Rosenthal, E.) 267.
— — diazoximdibenzenyl (Rosenthal, E.) 267.
— terephtals. (Mellinghoff, W.) 261.
— umbelliferon (Aldringen, F.) 120.
Hopfen-kulturverss. (Strebel, V.) 504.*
— versuchsgarten (Kraus) 952.*
Hornblende-Hypersthen-Peridotit v. Losilwa (Hatch, F. H.) 700.
Hornblendeskapolithfels (Judd, J. W.) 285.
Hühnereiweifs, Einw. v. Resorcin (Andeer, J.) 324.
Hülsenfruchtsaatgut, Einbeizen (v. Thümen, F.) 504.*
Humit (Lacroix, A.) 653.
Humus, Best. in Ackererden (Raulin, J.) 615.
Hyalit v. Llano County (Hidden, W. E. u. Mackintosh, J. B.) 281.
Hyalotekit v. Långban (Lindström, G.) 695.
Hydracetin (Kobert, R.) 487; (Schneegans, A.) 918.
Hydrargillit v. Langesund (Nordenskjöld, A. E.) 611.
Hydrastin (Schmidt, E.) 484; (Freund, M. u. Rosenberg, A.) 646. — Geschichte (Freund, M.) 646.
— äthyljodid (Schmidt, E.) 909.
— methylammoniumhydroxyd (Schmidt, F.) 968.
— methyljodid (Schmidt, F.) 968.
Hydrazin, Darst. aus Aldehydammoniak (Curtius, Th. u. Jay, R.) 762. — Einw. v. Chloroform und alkoholischem Kali (Ruhemann, S.) 317. 476.
— benzolsulfos. (Purgotti, A.) 996.
— salicyls. (Kobert, R.) 488.
Hydrazo-benzoës., Erhitzen mit Zinnchlorür (Kusserow, R.) 860.
— benzoldisulfos. (Limpricht, H.) 964.
— cumins., Neutralisationswärme (Alexejeff, P. u. Werner, E.) 78.
Hydrazone, Einw. v. $CS_2$ (Jacobson, P. u. Schenke, V.) 265.
Hydrierungsprozefs (Bamberger, E. u. Lengfeld, F.) 1026.
Hydro-berberin (Gaze, R.) 590.
— bilirubin, Molekulargewicht (Abel, J. J.) 1007.

Hydro-bromcinchen, Krystallform (Muthmann, W.) 12.
— chinolin-anasulfos. (Claus, A. u. Posselt, M.) 322.
— — sulfos. (Claus, A.) 121.
— coridin (Griffiths, A. B.) 686.
— cotarnin (Roser, W.) 42.
— dicumarin (Dyson, G.) 526.
— — säure (Dyson, G.) 526.
— furfuran (Grimaux, E. u. Cloez, Ch.) 708.
— mucons. (Rupe, H.) 638.; (Ruhemann, S.) 898. (Ruhemann, S. u. Blackman, F. F.) 1020.
— naphtals. (Übers.) 6.
— phan aus Colorado (Church, A. H.) 334.
— plumbit (Heddle, M. F.) 286.
— resorufin (Nietzki, R., Dietze, A. und Mäckler, H.) 31.
— sorbins. (Delisle, A.) 387.
— sulfide (Linder, S. E. u. Picton, E.) 932.
— zimmtsäurealdehyd (v. Miller, W. u. Rhode, G.) 968.
— zinkit (v. Zepharovich, V.) 611.
Hydroxy-ätherpropions. (Willgerodt, C. u. u. Schiff, S.) 1052.
— camphocarbons. (Haller, A. u. Minguin) 679.
— methylcincochnamin (Arnaud) 323.
— phenyldimethylglyoxalin (Wadsworth, G. H.) 118.
Hydroxyl in d. aromatischen Reihe (Alexejeff, P. u. Werner, E.) 157.
— lamin, Bildungswärme u. Reaktionen (Berthelot u. André) 955. — biologische u. toxische Wrkg. (Raimondi, C. u. Bertoni, G.) 969. — Fluorhydrat (Bertoni, G.) 42. — Verbb. mit Metallchloriden (Crismer, L.) 528. — Verwendung in d. Therapie d. Hautkrankheiten (Groddeck, G.) 687.
Hygiene, praktische (Mattei, E.) 129.
Hyoscinhydrobromid (Schmidt, E.) 908.
Hyperchlorate. Zers. beim Erhitzen (Potilitzin, A.) 72.
Hypersthengesteine d. Kaukasus (Lacroix, A.) 700.
Hypnal (Bardet u. Bonnet) 917.
Hypo-chlorite, Einw. auf Ammoniumsalze, (Crofs, C. F. u. Bevan, E. J.) 667.
— nitrite (Maquenne; Berthelot) 85; (Divers, E. u. Haga, T.) 107.
— sulfite als Antiseptica (Perroncito) 330.
— xanthin (Bruhns, G.) 469.
Hystazarin (Schöller, A.) 942.

Ia-Hashabi (Sickenberger, E.) 712.
Idokras v. Aulus (Lacroix, A.) 654; v. Ax (Lacroix, A.) 654.
Idrialin (v. Zepharovich, V.) 611.
Ilmenit (Lacroix, A. u. Baret, Ch.) 654.
Imido-äthylphenylcarbaminthioäthyl (Bertram, A.) 940.
Imido-carbaminthiosäureester (Bertram, A.) 939.
— methylphenylcarbaminthiosäuremethylester (Bertram, A.) 940.
— phenylcarbamin-thioäthyl (Bertram, A.) 940.
— — thiosäureäthylenester (Bertram, A.) 940.
Indaminblau (Ullrich, E.) 846.
Indazolderivv. (Straſsmann, H.) 763.
Indenderivate, Bildg. aus Dibrom-α-naphtol (Meldola, R. u. Hughes, F.) 942. 1025.
Indigo, Synthese aus Monobromacetanilid (Flimm, W.) 393.
Indikator, neuer (Zaloziecki, R.) 1011.
Indol, Derivv. (Ciamician, G. u. Zatti, C.) 968.
Induline (Fischer, O. u. Hepp, E.) 1023.
Indulingruppe (Fischer, O. u. Hepp, E.) 996.
Industrieanlagen, Gutachten (Gintl, W.) 128.
Industriegase, Unters. (Schmidt, O.) 1077.
Influenza, Äthiologie (Jolles, M.) 690.
Infusorien, Verhalten gg. Wasserstoffsuperoxyd (Paneth, J.) 174.
Inosit (Maquenne) 315. — linksdrehender (Tanret, C.) 157. — neuer (Maquenne u. Tanret, Ch.) 425.
Insektenpulver (Thomas, H.) 971. (Hirschsohn, E.) 972.
Intercellularsubstanz (Mangin, L.) 593.
Invertin, Best. (Fernbach, A.) 429.
Invertzucker, alkoholische Gärung (Gayon, U. u. Dubourg, E.) 1002. — Best. (Scheller) 740; (Herzfeld, A.) 881; mittels Soldainischer Lsg. (Preuſs, E.) 448. — Bildg. in Sirupen (Hundrieser, R.) 652.
Ionen, Wandern bei geschmolzenem und festem Jodsilber (Lehmann, O.) 71.
Iridium-dioxyd, Darst. (Geisenheimer, G.) 960.
— phosphorchloride (Geisenheimer, G.) 1019.
Isapiol (Ginsberg, J.) 586; (Eykman, J. F.) 901.
Iso-amyl-anilin (Pictet, A.) 477.
— — formanilid (Pictet, A.) 477.
— — phosphorigsäureäther (Jaehne, O.) 962.
— — phtalimid (Neumann, A.) 861.
— bornylphenylurethane (Haller, A.) 480.
— butakons. (Kräncker, J.) 670.
— butoxy-isobutters. (Gorboff, A. u. Kessler, A.) 796.
— — isobutyraldehyd (Gorboff, A. u. Kessler, A.) 797.
— — isobutyraldehydalkoholat (Gorboff, A. u. Kessler, A.) 796.
— butoxylhydrocotarninmethyljodid (Roser, W.) 44.
— butters. (Gorboff, A. u. Kessler, A.) 796.
butyl-alkohol, Einw. v. Zinkchlorid (Malbot, H. u. Gentil, L.) 635.

Iso-butyl-anilin (Pictet, A.) 477.
— — benzidin (Schiff, H. u. Vanni, A.) 942.
— — butylen (Feist, F.) 423.
— — formanilid (Pictet, A.) 477.
— — itakons. (Schneegans, A.) 422; (Kräncker, J.) 670.
— — parakons. (Schneegans, A.) 422.
— — parakonsäureäthylester (Kräncker, J.) 670.
— — phosphorigsäureäther (Jaehne, O.) 962.
— butylendisulfos. (Hagenberg, L.) 935.
— butyraldehyd, Kondensation mit Bernsteins. (Zanner, A.) 421.
— butyrylphenetol (Gattermann, L., Ehrhardt, R. und Maisch, H.) 995.
— citronens. (Miller, H. E.) 386.
— dulcit, Darst. (Maquenne) 382.
— durylsäureanilid (Leuckart, R.) 904.
— euxanthon (Gräbe, C.) 38.
— heptolakton (Zanner, A.) 421.
— heptylens. (Zanner, A.) 421.
— krotylbromid (Andrejew, V.) 14.
— oktolakton (Schneegans, A.) 422.
— oktylens. (Schneegans, A.) 422.
— lepiden (Japp, F. R. u. Klingemann, F.) 19.
— methyl-eugenol (Ciamician, G. u. Silber, P.) 1024.
— — dibromid (Ciamician, G. u. Silber, P.) 1024.
— nitrosoketone, Einw. v. Phenylisocyanat (Goldschmidt, H.) 268.
— nonylens. (Feist, F.) 423.
— phtalendiamidoxim (Goldberg, G.) 267.
— propyl-anilin (Pictet, A.) 477.
— — cumaroxim (Aldringen, F.) 120.
— — formanilid (Pictet, A.) 477.
— — parakons. (Zanner, A.) 421.
— safrol (Ciamician, G. u. Silber, P.) 1024.
— stilben, Derivv. (Redzko, W.) 533.
— xylalphtalid (Heilmann, E.) 28.
— xylalphtalimidin (Heilmann, E.) 28.
— xylylsäureanilid (Leuckart, R.) 904.
— zimmtsäure (Liebermann, C.) 479. 678.
Isomere Körper, Verbrennungswärme (Ossipoff, J. P.) 518.
Isomorphe Mischungen, spez. Gew. (Retgers, J. W.) 565.
Isomorphismus, zur Kenntnis dess. (Retgers, J. W.) 568.
Isotonische Koeffizienten (Hamburger, H. J.) 829.
Itakonsäure (Fittig, R.) 635.

Jadeït v. Piz Longhin (Meyer, A. B.) 609.
Jarosit aus Utah (Genth, F. A.) 281.
Jeffersit (Clarke, F. W.) 60.
Jod, Best. neben Brom u. Chlor (Lebeau, P.) 812; in Haloidsalzen (Gooch, F. A. u. Browning, P. E.) 812. — Gewinnung durch Elektrolyse (Parker u. Robinson) 84. — Molekulargröfse in Lsgg. (Beckmann, E.) 516. — Sauerstoffss. (Blomstrand, C. W.) 84. — Vorkommen in Fucus vesiculosus u. Chondrus crispus (Van Itallie, L.) 396. — Wrkg. elektrischer Entladungen (Luedeking, C.) 211. — Zustand in Lsgg. (Gautier, H. u. Charpy, G.) 461.
Jod-additionszahl (de Koninck, L.) 448.
— chloranils. (Kehrmann, F. u. Tiesler, W.) 115.
— cyan, DD. u. Schmelzpunkt (Seubert, K. u. Pollard, W.) 964.
— stickstoff, Einw. auf einige Verbb. (Lepetit, R.) 1021.
— teträthylphloroglucinäthyläther (Herzig, J. u. Zeisel, S.) 117.
— thymochinon (Kehrmann, F.) 259.
— thymolsulfos. (Kehrmann, F.) 259.
— wasserstoff, magnetisches Drehungsvermögen (Perkin, W. H.) 76.
Jodide, Zerlegung durch Kohlens. (Schulz; Röhmann u. Malachowsky) 461.
Jodoform, Darst. (Casthélaz u. Bruère) 19. — Nachweis im Harn (Choay u. Gautrelet) 353.
Jutefaser, Unterscheidung v. Lein- u. Hanffaser (Lenz, W.) 975.

Kadmium, Best. im Galmei (Minor, W.) 445; in Prodd. d. Zinkfabrikation (Minor, W.) 445; als Sulfid (Minor, W.) 836. — elektrolytische Trennungen (Smith, E. F. u. Frankel, L. K.) 878. — Trennung u. Best. (Brand, A.) 140. — Trennung v. Kupfer (Smith, E. F. u. Frankel, L. K.) 298.
— chloriddihydroxylamin (Crismer, L.) 528.
— kaliumnitrat, Krystallform (Fock, A.) 211.
— oxyd, Einw. v. $H_2O_2$ (Kurilow, W.) 420.
— sulfat, Krystallform (Wyrouboff, G.) 375.
Kaffee-appreturen (Wallenstein, F.) 1074.
— bohnen, künstliche (Portele, K.) 135.
— präparate, Untersäure (Wolffenstein, R.) 606.
— surrogate, Wertbest. (Kernauth, C.) 605.
Kainit (Bücking, H.) 56.
Kakao, Beurteilung 1082. — löslicher holländischer (Belohoubek, A.) 131.
— erzeugnisse, chem. Unters. (Filsinger, F.) 130.
— fabrikate, Verfälschung (Filsinger, F.) 1073.
Kakoklasit (Genth, F. A.) 279.
Kalamin (Egermann, J.) 697.
Kali, Best. in Ackererden (Raulin, J.) 615.
— apparat, neuer (Schiff, S.) 625.
Kalibrierung v. Glasröhren (Raikow, P. N.) 630.

Kalium, Verb. mit Ammoniak (Joannis, A.) 155.
— ammonium, Bildungswärme (Joannis) 210.
— auribromid, Krystallform (Muthmann, W.) 81.
— chlorat, Zers., Einfl. verschiedener Oxyde (Fowler, G. J. u. Grant, J.) 665. 929.
— chlorid, Löslichkeit (Étard, A.) 155.
— disulfat, neues (Senderens, J. B.) 155.
— haloide, Molekularrefraktion (Wegner, R.) 78.
— heptarutheniat, Krystallform (Dufet, H.) 374.
— hydrat, Va-haltiges (Smith, E. F.) 380.
— magnesiumarseniate (Lefèvre, C.) 667.
— malonate, Bildungswärme (Massol, G.) 897.
— permanganatlsg., Titerstellung (Vanino, L.) 542. — Beständigkeit (Oddy, R. W. u. Cohen, J. B.) 539.
— rutheniat, Krystallform (Dufet, H.) 374.
— thiolsulfat, Krystallform (Fock, A. u. Klüfs, K.) 211.
— wismutjodid (Astre, L.) 796.
Kalk, Mariner (Ochsenius, C.) 832.
— spat (Gräff, F. F.) 54; v. Egremont (Miers, H. A.) 278. — neues Tiroler Vorkommen (v. Elterlein, A.) 278.
— steine, übler Geruch (Spring, W.) 542.
— wasser (Ellwood, T. A.) 434.
Kalomel, Einw. v. Blaus. (Fouquet, M.) 435.
Kanalisation, Münchener (Prausnitz, W.) 866.
Kapillarität (Nasse, O.) 442.
Kapillaritätsvorgänge (v. Klobukoff, N.) 7*9.
Kapillarröhren, Steighöhen d. Lsgg. (Goldstein, M.) 899.
Kartoffel, Einfl. d. Blätter u. d. Lichtes (Pagnoul) 769.
— bau z. Rothamsted (Gilbert, J. H.) 492.
— keime, Solanidingehalt (Jorissen. A. u. Grosjean, L.) 1060.
— schlempe (Kühn, M.) 494.
— sorten, verschiedene, Gehalt an Stärkemehl (Petermann, A.) 774.
Kathodolumineszens v. Gläsern (Wiedemann, E.) 72.
Kautschuk, Lsg. durch Thiophen 389.
— stoff (Moseley, J.) 503*.
Kawa (Holfert, J.) 436.
Keimung d. Gramineen (Brown, H. T. u. Morris, G. H.) 1006. — d. Samen (Reiss, R.) 165.
Kersanton, pyrenäischer (Caralp, J.) 874).
Kerzen auf d. Pariser Weltausstellung (Lunge, G.) 556.
Kesselsteine, Gerbstoffe als Mittel dagegen (Vignon, L.) 982. — krystallinische (Fryer, A. F.) 1034.
Keto-aldehyde (Claisen, L. u. Meyrowitz, L.) 255.
— hexamethylen (Hantzsch, A.) 23.
— hydronaphthalinoxim (Zincke, Th.) 1053.
— ketone (Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning) 502*.
— naphtol (Übers.) 5.
Ketone, Einw. v. Ammoniumformiat (Leuckart, R.) 902. — fettaromatische, Oxydation durch Kaliumpermanganat (Claus, A.) 936. — gemischte fettaromatische (Claus, A.) 1056. — Oxydation mittels Kaliumpermanganat (Glückmann, C.) 104.
Ketonsäuren, Analogien mit Sulfoncarbons. (Rössing, A.) 935. — Konst. (Bredt, J.) 992.
Kieselfluor-ammonium, antiseptische u. physiologische Wrkg. (Faktor, E.) 806.
— wasserstoffs., gärungshemmende Wrkg. (Homeyer, F. J.) 824.
Kieselsäure, Best. (Craig, G.) 192. — Blöcke (Mosely, B. L. u. Chambers, C.) 303*. — in d. Pflanzen (Kohl, F. G.) 596. — Verhalten im Phosphorsalzglase (Hirschwald, J.) 925.
Kieselzink, Entstehung (Seamon, W. H.) 342.
Kirschlorbeer, Ausbeute an Blaus. (v. d. Bonenkamp, A. u. v. Elk, W.) 920. — Verteilung d. Blaus. (Guignard, L.) 912.
Kleber, Verbrennungswärme (Berthelot u. André) 1018.
Kleegrasgemenge, Anbauversuche (Putensen) 504°. 952°.
Knochenmark (Mohr, P.) 832.
Knochenmehl, Fettgehalt (Merz, J.) 492. — Konst. (Stoklasa, J.) 491.
Knoxvillit (Becker, G. F.) 279.
Koagulationsfrage (Wooldridge, L. C.) 171.
Kobalt, Best. (Hope, J.) 1029. — Nachweis u. Trennung (Wells, J. S. C. u. Vulte, H. T.) 192. — Trennung (Pawlow, M. E.) 444; v. Nickel (Carnot, A.) 1030; u. Best. (Brand, A.) 139.
— basen, Konst. (Jörgensen, S. M.) 1052.
— oxyde (Schröder, G.) 931.
— sulfat, Krystallform (Wyrouboff, G.) 375.
Kobaltomolybdänverbb. (Kurnakow, N. S.) 420.
Kochsalz, blaue Flamme (Salet, G.) 630. — Löslichkeit (Étard, A.) 155.
Körpereiweifs, Zerfall unter d. Einfl. d. Narcotica (Salkowski, E.) 406.
Kohle, Bildg. (Dixon, W. A.) 553.
Kohle, oxydierende u. entfärbende Eigenschaften (Cazeneuve, P.) 930.
Kohlehydrate, Benzoesäureester (Kueny, L.) 826. — unlösliche, zuckerbildende, in Samen (Maxwell, W.) 766. — Verdauung (Rosenheim, Th.) 402.

Kohlenoxyd, Kondensation (Berthelot; Schützenberger, P.) 851; unter d. Einflusse d. elektrischen Effluviums (Schützenberger, P) 791. — Vergiftung bei Teerdestillation (Greiff, F.) 868.
— gasblut, Reaktionen (Richter, E.) 730.
— hämoglobin, Nachweis (Wetzel, A.) 738.
Kohlensäure, Best. (Borntträger, H.) 977.; Best. in d. Luft (Haldane, J. S. u. Pembrey, M. S.) 835. — Entwickelung bei d. Atmung (Grandis, V.) 1069. — Erzeugung in d. Mineralwasserfabriken (Lehmann, P.) 982. — reine, Darst. (Borntträger, H.) 973.
Kohlenstamm, aufrechtstehender d. Pilsener Mulde (v. Gümbel, W.) 61.
Kohlenstoff, Assimilation durch grüne Pflanzen aus organischen Verbb. (Acton, E. H.) 168. — Best. im Graphit (Widmer, J.) 977. — Einw. v. Fluor (Moissan, H.) 572; (Berthelot) 578. — gleichzeitige Best. mit Schwefel in organischen Verbb. (Prunier, L.) 189.
— atome, Aufhebung der freien Drehbarkeit (Bischoff, C. A.) 750; Berechnung d. Abstandes (König, A.) 788.
— fluoride, Darst. (Chabrié, C.) 573.
— ringe, fünfgliedrige (König, A.) 394.
— verbb., Farbenreaktionen (Ihl, A.) 735.
Kohlenwasserstoffe, Einw. v. $NH_3$ auf die Di- u. Trihalogensubstitutionsprodd. (Galewski, P.) 962. — flüssige, Zers. (Suckow, P. u. Co.) 1016*. — aus der Reihe $C_nH_{2n}$, Schwefelcyan- u. Selencyanverbb. (Hagelberg, L.) 934. — Zusammendrückbarkeit (Pagliani, St.) 456°.
Kokosnufsbutter (Monaghan) 606.
Kolloidale Lsgg., Gefrieren (Ljubavin, N. N.) 515. — Best. d. Molekulargewichte (Sabanejew, A. P.) 510.
Kolloidsubstanzen, Verhalten gg. d. Raoultsche Gesetz (Paternò, E.) 75.
Konserven, Gehalt an Schwefels. (Brand, J.) 129.
— büchsen, Bildg. v. Schwefelzinn (Beckurts, H.) 128. — Nachw. v. Schwefelzinn (Reufs, W.) 410.
— salz v. M. Brockmann (Polenske, E.) 724. — einfaches (Polenske, E.) 724. — Magdeburger (Polenske, E.) 724.
Konservierungsmittel für Fleisch (Polenske, E.) 723.
Kornerupin (Ussing, N. V.) 58.
Kound (Lacroix, A.) 653. — v. Ceylon (Busz, K.) 51. — v. Colde Cadènes (Lacroix, A.) 653. — neues Vorkommen (Genth, F. A.) 280.
Kraftfuttermilch (Knieriem, W.) 504°.
Kresolbenzeïn (Schröter, G.) 822.
Kresole, Einw. auf d. tierischen Organismus (Gibbs, W. u. Hare, H. A.) 181.
Kritischer Punkt, molekulare Konst. d. Körper (Guye, Ph. A.) 657. — Kröhnkit (Mackintosh, J. B.) 336.
Kryolith, Reduktion (Rogers, A. J.) 86.
Kryptogamenkrankheiten (Griffiths, A. B.) 91.
Krystalle, Decken mittels Paraffinöl oder dergl. (Seyferth, A.) 704°. — einaxige (Cesaro, G.) 704. — elektrische Leitungswiderstände (Bäckström, H.) 692. — fliefsende (Lehmann, O.) 75. — regelmäfsige, verbesserte Methode zur Bildg. ders. (Warren, H. N.) 86. — reguläre (Haag, F.) 704°. — Thermoelektrizität (Bäckström, H.) 692.
— formen einiger organischer Verbb. (v. Zepharovich, V.) 248.
— Krystallochemische Unterss. (Fock, A.) 252.
Krystallographisch-chemische Notizen (Muthmann, W.) 11. 81; (Fock, A.) 210; (Stuhlmann, C. C.) 13; (Ramsay, W.) 13; (Lippitsch, K.) 14.
Krystall-strukturtheorie (Wulf, L.) 51.
— system, hexagonales (Vernadsky, W.) 11.
— wachstum durch Dialyse u. Elektrolyse (Masing, E.) 152.
Krugit (Ochsenius, C.) 610.
Kümmelöl, norwegisches (Nicolaysen, K.) 221.
Kugelgranit v. Mullaghdery (Hatch, F. H.) 698.
Kuhmilch, Stickstoffgehalt (Nilson, L. F.) 494.
Kulturversuche mit verschiedenen Rübenvarietäten (Nowoczek, A.) 616°.
Kunsthefenbereitung, tote Punkte (B., P.) 233.
Kupfer, Einw. v. H u. HCl (Rybalkin, M.) 308. 511. — mafsanalytische Best. (Donath, E. u. Hattensaur, G.) 731; (Etard, A. u. Lebeau, P.) 733; (Fessenden, R. A.) 926. — Pseudomorphose nach Kupferlasur (Yeates, W. S.) 54. — Trennung v. Arsen (Mac Cay, L. W.) 926. — Trennung u. Best. (Brand, A.) 140; v. Kadmium (Smith, E. F. u. Frankel, L. K.) 298. — Vorkommen u. Produktion auf d. Erde (Blömeke, C.) 1040°.
— baum (Warren, H. N.) 930.
— chlorid, saure Restenergie (Lachowicz, B.) 574.
— — lsgg., kalorisches Verhalten (Reicher, L. Th. u. Van Deventer, Ch. M.) 1018.
— diäthylamidobutyrat (Duvillier, E.) 963.
— hydrosulfid (Linder, S. E. u. Picton, H.) 932.
— kalium-chlorid (Meyerhoffer, W.) 206.
— — nitrit, Krystallform (Fock, A.) 211.
— kies (Gräff, F. F.) 54.
— kobaltsulfat, Krystallform (Dufet, H.) 374; (Lecoq de Boisbaudran) 375.
— nickelsulfat, Krystallform (Dufet, H.) 374; (Lecoq de Boisbaudran) 375.

Kupfer-nitrat, krystallisiertes bas. (Bourgeois, L.) 874; saure Restenergie (Lachowicz, B.) 574.
— oxyd, Verhalten bei Rotglut (Bailey, G. H. u. Hopkins, W. P.) 669.
— reaktion, empfindliche (Thoms, H.) 351.
— salze, Einw. auf Metallcyanide (Varet, R.) 465.
— sulfat, Krystallform (Wyrouboff, G.) 375. — Lösen in gewöhnlichem W. (Grimbert u. Barré) 932.
— sulfür im Kupfer u. Eisen (Stahl, W.) 780.
— verbb., organische, Analyse (Walter, J.) 298.
— wismutglanz, künstlicher (Schneider, R.) 283.
Kurzsichtigkeit, Entstehung (Kirchner, M.) 412.

Lab, Gewinnung (Lehner, F.) 131.
— ferment (Schipiloff, C.) 46.
Laboratoriumsapparate (Burgemeister, A.) 626; (Raikow, P. N.) 629. — neue (Schiff, S.) 627; (Sauer, E.) 1045.
— praxis (Szyfer, L.) 740.
Lackmoid (Foerster, O.) 811.
Lackmus, Wrkg. v. Säuren (Marsh, J. E.) 291.
— papier, Empfindlichkeit (Dieterich, E.) 1010.
Lävulin-essigsäure (Bredt, J.) 993.
— säurephenyl-hydrazid (Bredt, J.) 993.
— — hydrazin (Kobert, R.) 487.
Lävulose, optische Best. (Bornträger, A.) 948. — Synthese (Fischer, E.) 640.
— carbons., Darst. (Kiliani, H. u. Düll, G.) 673. — Reduktion (Fischer, E.) 856.
Laktambildg. in d. Fettreihe (Anschütz, R.) 859.
Laktina, schweizerische (Schaffer) 923.
Laktoisocitronens. (Miller, H. E.) 387.
Laktone (Fittig, R.) 672. — Einw. v. Ammoniak (Fittig, R.) 672. — aus d. Glycinen derivierende (Abenius, P. W.) 119.
Laktonsäuren (Fittig, R.) 672. — Synthese (Fittig, R.) 383. 635.
Laktoskop, Feser's (Vieth, P.) 133.
Lamprophyre d. Plauen'schen Grundes bei Dresden (Doss, B.) 344.
Lanolinpuder, Darst. (Quaglio, J.) 784*.
Lansfordit (Genth, F. A.) 612; (Genth, F. A. u. Penfield, S. L.) 613.
Laumontit (Lacroix, A.) 654.
Leber, diastatisches Ferment (Kaufmann) 596.
— thran, Auflsg. im Malzextrakt (Adrian) 439.
— Wrkg. auf Hämoglobin (Anthen, E.) 174.
Leder, künstliches (Blandy, S. A. A.) 560*.
Legierungen v. Blei, Zinn, Zink u. Kadmium (Laurie, A. P.) 89.
Leguminosen, Löslichkeit d. Samenbestandteile in Ptyalin, Pepsin u. Trypsin (Maxwell, W.) 400. — Pilzsymbiose (Frank, B.) 166. — Wurzelknöllchen (Ward, H. M.) 539.
Leichname, menschliche, Krystalle (Gonnard, F.) 283.
Leim, Bleichen (Widner, J.) 303*. — Zers. durch anaërobe Spaltpilze (Selitrenny, L.) 683.
— lösende Fermente d. Mikroorganismen (Fermi, C.) 537.
Leinsamenmehl, Vergiftung (Regensbogen) 189.
Leitfähigkeit d. Lsgg. zwischen 18 u. 100° (Krannhals, E.) 889. — d. Phenole u. Oxybenzoëss. (Berthelot, D.) 889. — elektrische, Anw. zur Best. d. Verteilung d. Säuren mit gemischter Funktion (Berthelot, D.) 71. — galvanische, d. Stickstofftetroxyds (Bogusky) 1048.
Leitungswiderstand d. untersalpetrigen Säure (Bogusky, J. J.) 71.
Lepiden, Konst. (Japp, F. R. u. Klingemann, F.) 19.
Lepidolith (Clarke, F. W.) 60.
Lepidomelan (Clarke, F. W.) 60.
Leuchtgas, Carburieren (Maxim, H. St.) 1040*. — Heizwert (Slaby) 1038. — Reinigung (Humphrys, N. H.) 556; durch O. (Valon, W. A.) 450. 500.
Leucit (v. Rath, G.) 611.
— gesteine in Kleinasien (Lacroix, A.) 700.
Lichestearins. (Hilger, A. u. Buchner, O.) 675.
Licht, Absorption in Metallen (Rathenau, W.) 953. — Einw. auf feuchten Sauerstoff (Richardson, A.) 81. — Fortpflanzungsgeschwindigkeit in Krystallen (Cesaro, G.) 656°. — als Lebensbedingung d. Pflanze (Busch) 164. — monochromatisches, Darst. (v. Marxow, E. F.) 306.
— brechungsvermögen organischer Verbb. (Nasini, R.) 985.
Lignin (Lange, G.) 820.
Limburgite aus d. Umgebung d. Habichtswaldes (Rinne, F.) 289.
Limettin (Tilden, W. A. u. Beck, Ch. R.) 719.
Linarit, neue Fundorte (Heddle, M. F.) 287.
Linienspektren d. chem. Grundstoffe (Rydberg, J. R.) 891.
Linksborneol, Camphorate (Haller, A.) 801.
Linkscampheroxim, Krystallform (Muthmann, W.) 13.
Liquor Ferri albuminati (Grüning, W.) 439.
Lithium-bromid, wasserfreies, Lösungswärme (Bodisko, A.) 518.
— carbonat (Carles, M. P.) 989. — Einfl. auf d. Stickstoff-Stoffwechsel (Gorsky, G.) 608.
— chlorat, Zers. beim Erhitzen (Potilizin, A.) 72.

Lithium-haloide, Molekularrefraktion (Wegner, R.) 78.
— jodid, wasserfreies, Lösungswärme (Bodisko, A.) 517.
— perchlorat, Zers. (Potilizin, A.) 72.
— thiosulfat, Krystallform (Fock, A. u Klüfs, K.) 211.
Löslichkeit (Walker, J.) 891.
Lösungen, feste (Van't Hoff, J. H.) 1046. — kapillare Eigenschaften (Goldstein, M. J.) 511. — kolloidale, Gefrieren (Ljubavin, N. N.) 515. — Leitungsfähigkeit bei Temperaturen zwischen 18 u. 100° (Krannhals, E.) 889. — Natur (Pickering, S. U.) 818. — übersättigte (Potilizin, A.) 570. — wss., Farbenzerstreuung (Barbier, Ph. u. Roux, L.) 890.
Lösungsenergie auf d. Oberfläche v. Fll. (Bechhold, J.) 516.
Löfs aus der Döbeln-Lommatzscher Pflege, Zus. (Caspari u. Siegert) 184.
Löwigit (Ochsenius, C.) 610.
Lophin (Leuckart, R.) 902.
Luft, atmosphärische, Analyse (Pettersson, O. u. Högland, A.) 292. — Best. v. Feuchtigkeit und Kohlens. (Haldane, J. S. u. Pembrey, M. S.) 835. — Ggw. v. salpetriger Säure (Ilosvay, L.) 82.
— bad (Adams, M. A.) 148.
— pumpe nach Sprengel (Rawson, S. G.) 785.
Lupinen, Nährwert (Gabriel, S.) 1067.
Lupinus luteus, stickstofffreie Reservestoffe (Schulze, E. u. Steiger, E.) 160.
Lussatit (Mallard, E.) 873.
Lutidin, neues (Dürkopf, E. u. Göttsch, H.) 1001.
Lutidon, Krystallform (Muthmann, W.) 11.
Luzerne, Ertragsfähigkeit (Michalowski, J.) 222.

Mac-Arthurprozefs (MacArthur, J. S.) 885.
Magen-gärungen, Einfl. auf d. Fäulnisvorgänge im Darmkanal (Wasbutzki, M.) 402.
— inhalt, Best. d. Salzs. (v. Pfungen, R.) 614.
— saft, menschlicher, Einw. auf krankheitserregende Keime (Kurloff, M. G. u. Wagner, K. E.) 806. — peptische Wrkg. beim Neugeborenen u. Fötus (Flemmer, J.) 600.
Magermilch (Schrodt, M.) 133.
Magnesia, Best. (Warren, H. N.) 625. — Charakteristik (Brügelmann, G.) 959. — Darst. aus Chlormagnesium (de Wilde, P.) 560*. — Ggw. im sauren Calcium- u. Natriumphosphat (Schlagdenhauffen) 463.
Magnesit (Sella, A.) 610. — im Carnallit v. Douglashall (Ochsenius, C.) 693.
Magnesium, Atomgewichte (Burton, W. M. u. Vorce, L. D.) 1050. — Darst. aus d. Oxyden (Knöfler, O. u. Ledderboge, H.) 302*. — Nachweis u. Trennung (Wells, J. S. C. u. Vulte, H. T.) 192.
— bronze (Warren, H. N.) 98.
Magnesium-chromat, Krystallform (Wyrouboff, G.) 375.
— kaliumarseniate (Lefèvre, C.) 667.
— molybdat, Krystallform (Wyrouboff, G.) 375.
— natriumfluorid (Netto, M.) 451.
— oxyd, Einw. v. $H_2O_2$ (Kurilow, W.) 420.
— sulfat, Krystallform (Wyrouboff, G.) 375.
— sulfate (Dufet, H.) 338.
Magneteisen (Lacroix, A. u. Baret, Ch.) 654. — v. Llano County (Hidden, W. E. u. Mackintosh, J. B.) 281.
Mais, Wachstum (Plumb, C.) 504°.
— korn, Abscheidung v. krystallisiertem Rohrzucker (Wasburn, J. H. u. Tollens, B.) 1054.
— saatgut, Einbeizen (v. Thümen, F.) 504°.
— zucker (Washburn, J. H. u. Tollens, B.) 549.
Malachit v. Kisborn (Macadam, J.) 285. — künstl. Darst. (de Schulten, A.) 692.
Malariainfektion (Plehn, F.) 690.
Maleïnsäure, Verbrennungswärme (Ossipoff, J.) 954.
— anhydrid, Hydratationswärme (Ossipoff, J.) 790.
Malonsäuren, substituierte (Poppe, O.) 935.
Maltose (Wijsman jr., H. P.) 682. — Drehung (Parcus, E. u. Tollens, B.) 1055.
Malz, Vakuumstrockenmethode (Rüber, C. N.) 887.
— extrakt, Best. d. diastatischen Kraft (Cripps, R. A.) 324.
— keimanalysen (Zacransky-Mach) 776.
Mandeln, Verteilung d. Blaus. (Guignard, L.) 912.
Mangan, Best. (Carnot, A.) 1029. — Nachweis u. Trennung (Wells, J. S. C. u. Vulte, H. T.) 192. — Trennung (Palow, M. E.) 444; u. Best. (Brand, A.) 140.
— dioxyd, Einw. v. Salzs. (Vernon, H. M.) 931.
— erze, geringhaltige, Aufbereitung (Diehl, W.) 1085.
— mangnesiummagneteisen (Chester, A. H.) 284.
— oxyde (Gorgeu, A.) 873; Einw. v. Wasserstoffsuperoxyd (Gorgeu, A.) 959. 1018.
— oxydul, Einw. v. $H_2O_2$ (Gorgeu, A.) 852.
— sulfat, Krystallform (Wyrouboff, G.) 852.
— superoxyd, Konst. (Spring, W. u. Lucion, M.) 880.
— — hydrat, Einw. v. $H_2O_2$ (Gorgeu, A.) 851.
— wässer v. Excelsior Springs. (Mason, W. P.) 727.
Mangonit von Grottenich (Buss, K.) 51.
Manipulationen, praktische (Warren, H. N.) 625.
Mannit, reine Gärung (Frankland, P. F. u. Fox, J. J.) 803.
Mannoheptose (Fischer, E.) 856.
Mannonsäure (Fischer, E.) 641. 855.

Mannose (Fischer, E. u. Hirschberger, J.) 257. — Synthese (Fischer, E.) 640.
— carbons. Reduktion (Fischer, E.) 856.
Margarine, Nachweis in Butter (Taylor, Th.) 1032.
— gesetz (Wollny, R.) 134.
Margarit (Clarke, F. W.) 60.
Marmor, künstlicher (Mühlenbruch) 64*.
Martit (Lavenir, A.) 339.
Martiusgelb, Schädlichkeit (Weyl, Th.) 92.
Masonit (Clarke, F. W.) 60.
Massoyrinde, ätherisches Öl (Woy, E. F. R.) 536.
Matezit (Combes, Ch., Girard, A.) 424.
Matezodambose (Combes, Ch.; Girard, A.) 424.
Matta (Kernauth, C.) 605.
Mazapilit (König, G. A.) 337; (Des Cloiseaux) 342.
Medullins. (Thümmel, K.) 1008.
Meerschaum, künstlicher (v. Löseke, A.) 1040.
Meerwasser, bakteriologische Unters. (Sanfelice, F.) 329. — Löslichkeit einiger Substanzen (Thoulet, J.) 875.
Mehl, Best. d. Thonerde (Young, W. C.) 835. 1014. — Verbesserung (Kowalkowsky, C. P.) 870.
Mehltau d. Äpfelbäume (Sorauer, P.) 504°.
Melanine, tierische (Abel, J. J.) 1007.
Melanogene Substanz im Harn (Brandl, J. u. Pfeiffer, L.) 881.
Melaphyre d. Plauenschen Grundes bei Dresden (Doss, B.) 344.
Melenit 501.
Melezitose (Alekhine) 110.
Melibiose (Scheibler, C. u. Mittelmeier, H.) 110.
Melitriose (Scheibler, C.) 21; (Scheibler, C. u. Mittelmeier, H.) 110. — Geschichte (Tollens, B., Scheibler, C.) 469.
Mellithsäure, Darst. aus Graphit (Hübener) 822.
— hexamethyläther, Wärmewert (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 80.
Mennige v. Leadville (Hawkins, J. D.) 333.
Menthol (Berkenheim, A. M.) 429. — Einw. v. Schwefelkohlenstoff (Bamberger, E. u. Lodter, W.) 482.
Menthylxanthogens. (Bamberger, E. u. Lodter, W.) 482.
Mercaptane, aromatische (Leuckart, R.) 758.
Mercaptomethylthiazolin (Hirsch, Ph.) 858.
Mercaptopenthiazolin (Gabriel, S. u. Lauer, W. E.) 389; (Lauer, W. E.) 899.
Mercurisulfarseniat (Preis, K.) 1049.
Mesityl-acetamid (Claus, A.) 1057.
— carbons. (Claus, A.) 1057.
— essigs. (Claus, A.) 1057.
— glyoxyls. (Claus, A.) 1057.
— methylketon (Claus, A.) 1057.
Mesitylen, Molekularvolum (Sakurai, J.) 426.
Mesolith (Heddle, M. F.) 286.
Metalldiaminverbb. (Jörgensen, S. M.) 1053.
Metalle, Best. u. Trennung durch Elektrolyse (Brand, A.) 139. — d. dritten Gruppe, Trennung (Pawlow, M. E.) 444. — Molekulargewicht in Lsgg. (Heycock, C. T. u. Neville, F. H.) 894. 1017. — schwer reduzierbare, Reduktion (Rogers, A. J.) 86. — System (Karamsin, P. J.) 509.
Metallniederschläge, leicht abhebbare, Darst. auf galvanoplastischem Wege (Reinfeld, A. K.) 951*.
Metallchinolide (Borsbach, E.) 718.
Metallsalze, Nachweis in gerichtlichen Unterss. (Van Itallie, L.) 361.
Metallurgie v. Venezuela vor d. Entdeckung Amerikas (Marcano, V.) 884.
Metanilgelb, Schädlichkeit (Weyl, Th.) 93.
Meteoreisen v. S. Juliao de Moreira (Cohen, E.) 728.
Meteorit v. Beuste (Fouqué, F.) 348. — v. Mighei (Meunier, S.) 348. — neuer, aus Chile (v. Sandberger, F.) 700. — v. Phu-Hong (Meunier, S.) 345. — aus Texas (Eakins, L. G.) 346.
Meteorite, schwarze Substanz ders. (Meunier, S.) 348. — aus d. Wüste Atacama (Fletcher, L.) 346.
Meteorsteinfall zu Chartres, angeblicher (Fletcher, L.) 346.
Methangärung d. Düngers (Schlösing, Th.) 183; (Berthelot) 184. 772.
Methose, kryoskopisches Verhalten (v. Klobukow, N.) 516.
Methoxy-benzanilid (Leuckart, R.) 905.
— chinondioxim (Best, Th. T.) 471.
— monomethylphenylendiamin (Best, Th. T.) 471.
— naphtoësäureanilid (Leuckart, R.) 905.
Methoxylhydrocotarninmethyljodid (Roser, W.) 43.
Methyl-acetanilid (Pictet, A.) 478; (Ritsert, E.) 438.
— acetessigester (Cloez, Ch.) 798.
— acetyl-tetrahydrobenzol (Kipping, F. S. u. Perkin jr., W. H.) 99. 522.
— äther, feste, Wärmewert (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 80.
— äthyl-hexamethylen (Kipping, F. S. u. Perkin jr., W. H.) 99. 100. 521.
— — pentamethylen (Marshall, T. R. u. Perkin jr., W. H.) 99. 750.
— — pyrazol (Claisen, L. u. Meyerowitz, L.) 256.
— amidophenylhydrazin (Hempel, A.) 761.
— alkohol, Best. d. Acetons (Vignons, L.) 880. — Wärmewert (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 80.
— anilin (Pictet, A.) 477.
— anisidylnitrosamin (Best, Th. T.) 470.
— anthrachinon (Elbs, K.) 320.
— azophenin (Reichold, A.) 473.
— benzylanilinsulfos. (Michaelis, A. u. Godchaux, E.) 677.

Methyl-bernsteins. (Bischoff, C. A. u. v. Kuhlberg, A.) 752; (Bischoff, C. A. u. Mintz, N.) 753.
— brenzschleims. (Hill, H. B. u. Hendrixson, W. S.) 675.
— butyrylphenylessigs. (Béhal, A. u. Auger, V.) 313.
— carboxylphenylessigs. (Béhal, A. u. Auger, V.) 313.
— chavicol (Eykman, J. H.) 45.
— chlorkrotonss. (Otto, R. u. Holst, G.) 1051.
— cinchonamin (Arnaud) 323.
— citrakons. (Fränkel, J.) 386.
— cocaïn (Liebermann, C. u. Giesel, F.) 681; (Giesel, F.) 718; (Liebermann, C. u. Giesel, F.) 908.
— cumaroxim (Aldringen, F.) 119.
— — acetyläther (Aldringen, F.) 119.
— cumarphenylhydrazid (Aldringen, F.) 120.
— dehydropenten-äther (Perkin jr., W. H.) 101.
— — dicarbons. (Perkin jr., W. H.) 101.
— — dicarbonylsäureäther (Perkin jr., W. H.) 101.
— — methylketon (Marshall, T. R. u. Perkin jr., W. H.) 99.
— — methylketon (Perkin jr., W. H.) 101.
— — methylketoncarbonylsäureäther (Perkin jr., W. H.) 101.
— desoxybenzoïncarbons. (Heilmann, E.) 27.
— ecgonin (Liebermann, C. u. Giesel, F.) 681.
— eugenol (Ciamician, G. und Silber, P.) 1024.
— formanilid (Pictet, A.) 477.
— glutakons. (Fittig, R.) 636.
— glykocyamin (Griffiths, A. B.) 689.
— hexamethylenmethylcarbinol (Kipping, F. S. u. Perkin jr., W. H.) 99.
— hexose (Fischer, E.) 856.
— hexylparakons. (Riechelmann, R.) 423.
— homophtalonitril, Krystallform (Fock, A.) 252.
— hydrastin (Freund, M. u. Rosenberg, A.) 646; (Schmidt, F.) 968.
alkoholat (Schmidt, F.) 968.
— hydratropaaldehyd (v. Miller, W. u. Rohde, G.) 967.
— hydro-berberin (Gaze, R.) 591.
— — zimmtaldehyd (v. Miller, W. u. Rohde, G.) 968.
— imidomethylphenylcarbaminthiosäuremethylester (Bertram, A.) 940.
— iso-butylallylacetaldehyd (Dodge, F. D.) 127.
— — butylbutyrolakton (Feist, F.) 423.
— — butyloxyd (Gorboff, A. u. Kessler, A.) 796.
— — butylparakons. (Feist, F.) 422.
— itakons. (Fränkel, J.) 386.
— mesacons. (Fränkel, J.) 386.
Methyl-methoxybenzanilid (Leuckart, R.) 905.
— methylen-gallocarbons. (Roser, W.) 43.
— — galluss. (Roser, W.) 42.
— — pyrogallocarbonaldehydäthylmethylamin (Roser, W.) 43.
— naphtol (Liebmann, L.) 525.
— nikotins. (Dürkopf, E. u. Göttsch, H.) 1001.
— oxy-chinazolin (Dehoff, H.) 907.
— — chinolinanasulfonbetain (Claus, A. u. Posselt, M.) 321.
— — phenylkrotons. (Politis, J.) 526.
— parakons. (Fränkel, J.) 386.
— pentamethylenmethylcarbinol (Marshall, F. R. u. Perkin jr., W. H.) 99.
— pententhioharnstoff (Hecht, O.) 585.
— phentetrazin (Hempel, A.) 761.
— phenyl-acetylhydrazin (Heinz, R.) 488.
— — carbaminthiosäuremethylester (Bertram, A.) 940.
— — dithiocarbaminsäuremethylester (Bertram, A.) 940.
— — essigs. (Béhal, A. u. Auger, V.) 313.
— — isocrotons. (Liebmann, L.) 525.
— — naphtalinazammoniumjodid (Zincke, Th. u. Campbell, C.) 532.
— — parakons. (Fittig, R.) 384; (Liebmann, L.) 525.
— — semithiocarbazid (Dixon, A. E.) 677.
— phosphorigsäureäther (Jaehne, O.) 962.
— propylketon (Wladesco) 960.
— propyl-methoxybenzanilid (Leuckart, R.) 905.
— — thioharnstoff (Hecht, O.) 585.
— pulvins., Krystallform (Muthmann, W.) 12.
— pyridylketon (Kiby, W.) 944.
— pyrrolidoncarbonsäureamid (Kühling, O.) 757.
— resorcinphtaloyls. (Enrico, Q.) 822.
— rosindon (Fischer, O. u. Hepp, E.) 998.
— tarconins. (Roser, W.) 44.
— taurin (Prager, B.) 35.
— taurocarbamins. (Gabriel, S.) 258.
— tetrahydro-benzolmethylcarbinol (Kipping, F. S. u. Perkin jr., W. H.) 100.
— — benzolmethylketon (Kipping, F. S. u. Perkin jr., W. H.) 99. 522.
— tolylketon (Claus, A.) 937.
— xanthon (Phomina, E.) 865.
— xylidin (Pflug, L.) 473.
— xylylendiamin (Pflug, L.) 473.
— xylyl-keton (Claus, A.) 937. 1056.
— — ketophenylhydrazid (Claus, A.) 937.
— — ketoxim (Claus, A.) 937.
— — nitrosamin (Pflug, L.) 473.
— zimmts. (Kröber, Th.) 938.
Methylen-chlorid, Einw. auf Benzylamin (Kempff, K.) 712.
— dibenzylamin (Kempff, K.) 713.
— dinaphtylenoxyd (Claus, A. u. Ruppel, W.) 319.
— diphtalimid (Neumann, A.) 861.

Methylen-dipiperidin (Eschweiler, W.) 583.
— ditoluidin (Grünhagen, H.) 966.
— jodid (Gorboff, A. u. Kessler, A.) 796.
— malonsäureäthyläther (Zelinsky, N.) 312.
Methysticin (Pomeranz, C.) 124.
Methysticins. (Pomeranz, C.) 124.
Methysticol (Pomeranz, C.) 124.
Michellevyt (Lacroix, A.) 337.
Mikroben d. Rinderhämoglobinurie (Babes, V.) 1003.
Mikrokokken, Eigenbewegung (Ali-Cohen, Ch. H.) 46.
Mikroorganismen, Färben (Löffler, F.) 140. — Fermente ders. (Fermi, C.) 537. — Lebensthätigkeit, Einw. d. Leuchtgases (Kadakis, Ph. M.) 806. — pathogene, im Mundsekret (Kreibohm, R.) 806. — in d. Quelle v. Catillon (Thoinot, L.) 48. — Reduktionsvermögen (de Blasi, L. u. Travali, G. R.; Leone, Th.) 1063. — d. Verdauungskanales (Raczynski, N.) 49. — Wirkungsweise auf d. Tierkörper (Lübbert, A.) 1004.
Mikroskop, neue Form (Dick, A.) 616°. — Beleuchtung (Wülfig, E. A.) 745.
Mikroskopie, forensische (Schär, E.) 1082.
Milch, abnorme (Lloyd, F. J.) 491. 869. — Analyse (Walls, F.) 881. — Bakterien (Adametz, L.) 912. — bakterienvernichtende Eigenschaften (Fokker, A. P.) 330. — Best. d. Fettes (Stokes, A. W.) 359; (Bondzynski, St.) 447; (Lezé) 881; d. Trockensubstanz, resp. d. Fettgehaltes (Kühn, M.) 494; d. Zuckers (Kühn, M.) 446. — blaue (Scholl, H.) 50. — frisch- und altmelkender Kühe (Kühn, M.) 414. — Gehalt an Bakterien (Miquel) 1064. — gekochte, Verdaulichkeit (Raudnitz, R. W.) 834. — gesunder und kranker Kühe (Lajoux, H.) 360. 596. — Keimfreiheit (Escherich) 806. — Konservierung (Lazarus, A.) 1072. — maßanalytische Best. d. Fettes (Parsons, Ch. L.) 356. — Pasteurisieren (Bitter, H.) 1071. — schleimige (v. Rátz, S.) 330; (Adametz, L.) 431. — sterilisierte 605. — Stickstoffgehalt (Nilson, L. F.) 494. — Unterss. (Vieth, P.) 723. — Verfälschung (Perron) 491. — Verhalten zum Guajakharz (Kowalewsky, N.) 735. — Zers. durch Mikroorganismen (Scholl, H.) 50. 537. — Zus. (Isbert u. Venator) 604; (Vieth, P.) 722. 723.
— fett, Best. (Woll, F. W. A.) 545; in d. Molkereien (Langkopf, O.) 981; in d. Versuchsstation Proskau (Klein, J.) 357.
— kontrolle (Vieth, P.) 133.
— präservierungsmittel (Vieth, P.) 723.
— proben, Entnahme (Lässig, H.) 362.
— pulver, Schauscher'sches (Gawalowski, A.) 131.
— säure aus Melasse (Beythien, K., Parcus, E. u. Tollens, B.) 258. — aus Raffinose u. Rohrzucker (Beythien, K., Parcus, E. u. Tollens, B.) 258. — Vorkommen im menschlichen Harn (Heufs, E.) 596.
Milch-ferment (Fokker, A. P.) 537.
— — gärung (Scholl, H.) 537.
— sterilisierungsapparate (Escherich) 806.
— wirtschaft (Almquist, E.) 722.
— zentrifuge (Schrodt, M.) 133.
— zucker, Drehung (Parcus, E. u. Tollens, B.) 1055.
Milzbrand, Ätiologie (v. Lingelsheim) 1004. — Antagonist dess. (Doehle) 810.
— bacillen, Sporenbildg. (Kitasato, S.) 685.
Mineralien Borneos (Posewitz, Th.) 698. — chemische Veränderung durch Druck (Judd, J. W.) 1075. — Corsikas (Ruprecht, G.) 726. — v. Fiskernäs (Ussing, N. V.) 58. — v. Franklin (König, G. A.) 337. — aus d. Goldwäschereien d. Orenburgischen Kosaken (Jeremejeff, P.) 694. — v. Monte Poni u. Monte Vecchio auf Sardinien (v. Rath, G.) 611. — nutzbringende, Kanadas (Selwyn, A.) 607. — Orientierungsvorrichtung zum Schneiden u. Schleifen (Fuess, R.) 691. — silberhaltige, v. Neu-Süd-Wales (Liversidge, A.) 607. — v. d. Sjö-Gruben (Igelström, L. J.) 658. — Trennung durch schwere Fll. (Retgers, J. W.) 691. — d. Treshinish-Inseln (Heddle, M. F.) 286. — vom Vesuv (v. Rath, G.) 611.
Mineralöle (Künkler, A.) 362. — Best. in d. fetten Ölen (Grittner, A.) 1033. — Nachw. v. Harzöl (Holde) 882. — auf d. Pariser Weltausstellung (Lunge, G.) 556.
Mineralogie, britische (Fletcher, L.) 704°. — d. Vicentinischen (Artini, E.) 695.
Mineralogische Notizen (Vrba, C.) 55.
Mineralspezies, neue (Becker, G. F.) 279.
Mineralwasser v. Marienborn (Schweissinger) 875. — v. Tabiano (Vitali, D.) 1075.
Mohnkuchen, Best. d. Fettes (Baessler, P.) 863.
Molekular-gewicht, Best. aus Dampfdruckerniedrigungen (Beckmann, E.) 208; an festen Körpern (van't Hoff, J. H.) 1046; durch Gefrierpunktserniedrigung (Eykman, J. F.) 206. — d. Metalle, Best. nach 2 neuen Methoden (v. Türin, V.) 1047.
— konst., Beziehung zur Refraktion (Schütt, F.) 1046. — isomerer Lagg. (Gore, G.) 206.
— refraktion fester chemischer Verbb. in Lagg. (Schütt, F.) 1045. — d. Haloidsalze d. Lithiums, Natriums u. Kaliums (Wegner, R.) 78.
— theorie (van der Waals, J. D.) 789.
— volum d. Salze, Änderung beim Lösen in W. (Schmidt, G. C.) 953. — aromatischer Verbb. (Sakurai, J.) 425. — organischer Verbb., Berechnung (Lossen, W.) 78.

Molinia coerulea, Zus. (Hattensaur, G.) 768.
Mollusken, fossile Schalen (Meunier, St.) 875.
Molybdän-glanz, künstl. Darst. (de Schulten, A.) 654. — v. Llano County (Hidden, W. E. u. Mackintosh, J. B.) 282.
— ocker v. Llano County (Hidden, W. E. u. Mackintosh, J. B.) 282.
— salze, Krystallform (Dufet, H.) 247.
Monacetylresazurin (Nietzki, R., Dietze, A. u. Mäckler, H.) 31.
Monazit (Genth, F. A.) 280. — v. Pisek (Vrba, C.) 338. — v. Ural (Blomstrand, C. W.) 871.
Monochlorhydrin, Einw. v. Natrium (Bigot) 756.
Moorboden, Kalidüngung (Fleischer, M.) 772. — als landwirtschaftliches Kulturmedium (Fleischer, M.) 185.
Moos, isländisches, Bestandteile (Hilger, A. u. Buchner, O.) 675.
Morphin, Best. (Claassen, E.) 741; im Opium (Loof, G.) 1082.
Moschuspilz (Heller, J.) 49.
Most, Ammoniakgehalt (Amthor, C.) 237. — N-Gehalt (Mach, E. u. Portele, K.) 236.
Mottramit (Pisani, F.) 339.
Muffelofen zum Veraschen d. Zuckerprobe (Courtonne) 199.
Mukonsäuredimethyläther (Rupe, H.) 638.
Multirotation (Parcus, E. u. Tollens, B.) 1054.
Mumme, Frauenburger (Harder, H.) 843.
Muskelarbeit, Einfl. auf d. Harnstoffausscheidung (Bleibtreu, L.) 600. — Verhältnis zum Stickstoffumsatz (Argutinsky, P.) 598.
Muskelfleisch, Verbrennungswärme (Berthelot u. André) 1017.
Muskovit (Clarke, F. W.) 60; (Genth, F. A.) 280; (Becker, A.) 291. — v. Llano County (Hidden, W. E. u. Mackintosh, J. B.) 281.
Mutterkorn, Nachweis (Schär, E.) 1032.
Mutterlaugensalzlager v. Douglashall (Ochsenius, C.) 609.
Myohämatin (Mac Munn, C. A.; Hoppe-Seyler, F.) 830.

Nadelerz (Miers, H. A.) 287.
Nährstoffe, Resorption u. Assimilation (Hofmeister, F.) 834.
Nährstoffverluste bei Preßfutter (Meissel, E.) 616°.
Nahrungsmittel, Aschenbest. (Kwasnik, W.) 795. — Fälschung, gesetzl. Maßregeln (Richards, E.) 414. — gerichtliche Begutachtung (Bein, S.) 867. — Nachweis v. Benzoës. (Mohler, E.) 879. — Nachweis v. Saccharin (Reischauer) 738.
— konserven, Ggw. v. Zinn (Blarez) 721.
Napalit (Becker, G. F.) 279.
Naphta, Etymologie (Schiff, H.) 514.
Naphtalin, Carbonss. (Übers.) 5. — Derivv. (Wagner, J.) 1. 193. — gechlorte (Cleve, P. T.) 863. — Homologe (Übers.) 4. — Hydroverbb. (Übers. 4.) — Molekularvolum (Sakurai, J.) 426. — Triderivv., Konst. (Armstrong, H. E. u. Wynne, W. P.) 644. 645.
— azodioxynaphtalin (Clausius, A.) 716.
— derivv., isomere (Armstrong, H. E.) 120.
— dicarbons. (Übers.) 6.
— disulfos., Konst. (Armstrong, H. E. u. Wynne, W. E.) 644.
— sulfonnatriumcyanamid (Hebenstreit, P.) 479.
— sulfos. (Cleve, P. T.) 863. 864. — Darst. (Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer) 560°.
— sulfosäuredisulfid (Leuckart, R.) 760.
— tetracarbons. (Übers.) 6.
Naphtarückstände, Verbrennungswärme, (Damsky, A. W.) 554.
Naphtazin (Fischer, O. u. Heppe, E.) 427.
Naphtionsäure (Cleve, P. T.) 864.
Naphto-chinolindicarbons. (Döbner, O. u. Peters, J.) 1027.
— chinon (Wagner, J.) 294.
— — dianil (Fischer, O. u. Hepp, E.) 998.
— — dianilid (Harden, A.) 428.
— — dioxim (Goldschmidt, H.) 268.
— — oxim (Zincke, Th.) 1058.
Naphtoësäure-anilid (Leuckart, R.) 905.
— methyläther, Wärmewert (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 80.
Naphtoë-thiamid (Übers.) 5.
— thiamid, Reduktion (Übers.) 4.
Naphtol (Wagner, J.) 194; (Döbner, O.) 826. — Einw. v. Jodstickstoff (Lepetit, R.) 1021. — Jodverbb. (Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.) 368*. — Unterscheidungsreaktionen (Yvon) 1000.
— benzeïn (Döbner, O.) 826. — als Indikator (Zaloziecki, R.) 1011.
— carbonss. (Übers.) 5.
— disulfos. (Bernthsen, A.) 272.
— gelb, Konst. (Armstrong, H. E. u. Wynne, W. P.) 645.
— gelb-S, Schädlichkeit (Weyl, Th.) 92.
— grün, Schädlichkeit (Weyl, Th.) 92.
— methylketon (Übers.) 5.
— orange, Schädlichkeit (Weyl, Th.) 93.
— schwarz, Schädlichkeit (Weyl, Th.) 93.
— sulfoss., Konst. (Armstrong, H. E. u. Wynne, W. P.) 644.
— nitril (Übers.) 5. — Hydrierung (Übers.) 5.
— phenazin (Zaertling, R.) 482.
— resorcin, Azofarbstoffe (v. Kostanecki, E.) 263.
— styril (Übers.) 5.
Naphtyl-amindisulfos. (Bernthsen, A.) 272. (Schultz, G.) 895; (Armstrong, H. E. u. Wynne, W. P.) 645.

Naphtyl-amine (Bamberger, E. u. Lengfeld, F.) 1026.
— aminsulfoss., Konst. (Armstrong, H. E. u. Wynne, W. P.) 644.
— diamidooiazthiol (Hector, D. S.) 644.
— diphenylpyrrolcarbons. (Paal, C. u. Braikoff, N. P.) 217.
— disulfid (Leuckart, R.) 760.
— cyanamid (Voltmer, L.) 862.
Naphtylen-amidinbenzenylcarbons. (Bistrzycki, A.) 966.
— diamin (Harden, A.) 428.
— dioxim (Harden, A.) 428.
— — anhydrid (Harden, A.) 428.
— hydroxylthioharnstoff (Voltmer, L.) 862.
— methyl-alkohol (Übers.) 5.
— — amin (Übers.) 5.
— phenylketone (Übers.) 5.
— propylenthioharnstoff (Prager, B.) 35.
— rosindulin (Fischer, O. u. Hepp, E.) 998.
— sulfhydrat (Leuckart, R.) 760.
— sulfid (Leuckart, R.) 760.
Narcotica, Wrkg. auf d. Eiweifszerfall (Salkowski, E.) 406.
Narkotin (Roser, W.) 42. 43.
Natalaloë (Groenewold, E.) 649.
Natrium, nitranilsaures, Krystallform (Muthmann, W.) 12. — Verb. mit Ammoniak (Joannis, A.) 155.
— aluminat, Analyse (Lunge, G.) 926.
— ammonium, Bildungswärme (Joannis) 210.
— arseniat (Preis, K.) 1049.
— beryllsilikate (Hautefeuille, P. u. Perrey, A.) 668.
— carbonat (Kissling, R.) 989. — neues Hydrat (Morel, J.) 575.
— chlorid, Löslichkeit (Etard, A.) 155.
— erythrat, Bildungswärme (de Forcrand) 956.
— haloide, Molekularrefraktion (Wegner, R.) 78.
— isobutylat (Gorboff, A. u. Kessler, A.) 796.
— malonsäureester, Einw. auf Tribromdinitrobenzol (Jackson, C. L. u. Robinson, W. S.) 470.
— malonsäureester, Wrkg. auf Tribromtrinitrobenzol (Jackson, C. L. u. Moore, G. D.) 675.
— malonsäureverbb., Einw. v. Chlorkohlenstoff (Chabrié, C. u. Guye, Ph.) 421.
— nitrit, Krystallform (Fock, A.) 210.
— oxysulfarseniate (Preis, K.) 1049.
— pentasulftetraarseniat (Preis, K.) 1049.
— perchlorat (Potilitzin, A.) 570.
— phenyl-mercaptid, Verhalten gg. Isobutylenbromid (Otto, R.) 966.
— — sulfonessigäther (Michael, A.) 758.
— phosphat, Ggw. v. MgO (Schlagdenhauffen) 463.
— phosphit, Krystallform (Dufet, H.) 247.
— phosphite (Amat, L.) 462.
— pyrophosphite (Amat, L.) 462.
Natrium-sulfarseniat, Verhalten gg. starke Basen (Preis, K.) 930.
— sulfhydrat als Enthaarungsmittel (Clasen) 406.
— zinksulfarseniat (Preis, K.) 1049.
Natron, Best. neben Kali (Beilstein, F. und v. Blaese, O.) 350. — Nachweis in Lithionsalzen (Symons, W. H.) 730.
— salpeter, Verwendung (Rolland, Ch.) 456*.
Naturgas, Benutzung (Lyte, F. M.) 554.
Naturphilosophie, Newton's, Anw. auf die Chemie (Mendelejeff, D.) 456*.
Nekrolog für C. A. Ashburner 616*. — v. C. H. Cook 704*. — v. J. P. Joule 704*. — v. L. Lesquereux 704*.
Neoschrysolith, Krystallform (Scacchi, E.) 253.
Nephelinsienitgänge, südnorweg. (Brögger, W. C.) 698.
Nephrit in Schlesien (Meyer, A. B.) 693.
Nervenfieber (Almquist, E.) 722.
Nervina (Heinz, R.) 489.
Nesquehonit (Genth, F. A. und Penfield, S. L.) 613.
Neurokeratin (Kühne, W. u. Chittenden, R. H.) 831.
Neutralisationswärme aromatischer Verbb. (Alexejeff, P. u. Werner, E.) 77.
Nickel, Best. (Hope, J.) 1029. — Nachweis u. Trennung (Wells, J. S. C. u. Vulte, H. T.) 192. — technisches, Zerlegung (Krüfs, G.) 302*. — Trennung (Pawlow, M. E.) 444. — Trennung u. Best. (Brand, A.) 139; v. Kobalt (Carnot, A.) 1080; v. Zink (Alt, H. u. Schulze, J.) 296.
— eisenlegierungen (Riley, J.) 990.
— oxyde (Schröder, G.) 931.
— sulfat, Krystallform (Wyrouboff, G.) 375.
— zinnlegierung (Reisz, D. J., Berkovits, M. u. Bichler, J.) 303*.
Nicotin (Colson, A.) 41. — Best. im Tabak (Popovici, M.) 361.
Niederschläge, atmosphärische, Verhalten zu Pflanze u. Boden (Wollny, E.) 1066. — Auswaschen (Günther, T.) 369. — Entfernung aus Extrakten (Warren, H. N.) 625.
Nigella Damascena (Schneider, A.) 827.
Nigrisin (Baumann, Th.) 979.
Nitranilin, Sulfoss. (Eger, E.) 30.
Nitraniline, Einw. auf d. tierischen Organismus (Gibbs, W. u. Hare, H. A.) 180.
Nitrate, basische (Watson, G.) 97. — Best. im Trinkw. (Rideal, S.) 144; (Johnson, A. E.) 349. — Bildung in d. Pflanzen (Berthelot) 486. — Entstehung beim Verdunsten d. W.'s (Neumann, S.) 665. — Reduktion durch Keime (Leone, Th.; de Blasi, L. u. Travali, G. R.) 1063.
Nitrazotin, Schädlichkeit (Weyl, Th.) 92.
Nitrifikation d. Ammoniaks (Schlösing, Th.) 188.
— ferment, Isolierung (Warrington, R.) 774.

Nitrifikations-organismen (Winogradsky, S.) 1061.
— prozeſs, Ferment (Frankland, P. F. u. Frankland, G. C.) 774.
Nitrite, Entstehung beim Verdunsten des Wassers (Neumann, S.) 665.
Nitro-äthan, Einw. v. Zinkäthyl (Bevad, J. J.) 523.
— äthylalkohol (Demuth, R. u. Meyer, V.) 635.
— anisole, gechlorte (Hugounenq, L.) 965.
— anisylmethylnitrosamin (Best, Th. T.) 471.
— anthrachinontricarbons. (Elbs, K.) 483.
— azobenzolnitrols., Krystallform (v. Zepharovich, V.) 249.
— benzidin (Täuber, E.) 763.
— benzoës., Neutralisationswärme (Alexejeff, P. u. Werner, E.) 78. — Einw. auf d. tierischen Organismus (Gibbs, W. u. Hare, H. A.) 181. — Lösungs- u. Verbindungswärme (Alexejeff, P. u. Werner, E.) 158.
— benzol, Giftwrkg. (Röhl, M.) 915. — Nachweis (Morpurgo, J.) 879. — Vergiftung (Reynolds, S.) 94. — Wrkg. v. Chromoxychlorid (Henderson, G. G. und Campbell, J. M.) 585. 758.
— benzyl, isomere Dioxime (Hausmann, J.) 678.
— — benzamid (Hafner, A.) 586.
— — chlorid, Derivv. (Hafner, A.) 586.
— — harnstoff (Hafner, A.) 586.
— — sulfid (Jahoda, R.) 587.
— benzyliden-hydrazooximamidonitrobenziliden (Stieglitz, J.) 271.
— — phenyltolylamin (Reichold, A.) 473.
— — xylidin (Pflug, L.) 473.
— bromchinolin, Krystallform (Stuhlmann, C. C.) 13.
— butan, sekundäres (Bewad, J. J.) 420.
— campher (Berthelot und Petit, P.) 954; Konst. (Cazeneuve, P.) 534.
— chloranils. (Kehrmann, F. u. Tiesler, W.) 115.
— cumins., Neutralisationswärme (Alexejeff, P. u. Werner, E.) 78.
— diphenylharnstoff (Leuckart, R.) 905.
— diphenylizindioxyweins. (Bischler, A. u. Brodsky, S.) 34.
— farbstoffe, Schädlichkeit (Weil, Th.) 92.
— glycerin, Darst. (Liebert, E.) 1040*.
— naphtalinsulfosäureamid, Einw. der HJ (Ekbom, A.) 1000.
— naphtochinon (Zaertling, R.) 482.
— nitrosoäthylanilin (Hempel, A.) 761.
— nitroso-methylanilin (Hempel, A.) 761.
— — xylylcarbons. (Claus, A.) 1056.
— pentan, sekundäres (Bewad, J. J.) 420.
— phenacylphtalimid (Schmidt, Ch.) 264.
— phenole (Alexejeff, P. u. Werner, E.) 157. — Einw. auf d. tierischen Organismus (Gibbs, W. u. Hare, H. A.) 180. — Neutralisationswärme (Alexejeff, P. und Werner, E.) 78.
— phenolphenacyläther (Lellmann, E. u. Donner, A.) 475.
— phenylhydrazin (Bischler, A.) 33.
— propan, sekundäres (Bewad, J. J.) 420.
— toluidinsulfoss. (Nietzki, R. u. Pollini, B.) 474.
— xylalphtalid (Heilmann, E.) 27.
— xylylcarbons. (Claus, A.) 1057.
Nitrosoäthylnaphtylamin (Harden, A.) 428.
— chloranyls. (Kehrmann, F. u. Tiesler, W.) 115.
— cincholaipons. Krystallform (Lippitsch, K.) 14.
— diphenylphenylendiamin (Fischer, O. u. Hepp, E.) 427.
— farbstoffe, grüne, Darst. (Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.) 304*. — Schädlichkeit (Weyl, Th.) 92.
— guajacol (Best, Th. T.) 421.
— kaliumplatinchlorid (Vèzes, M.) 932.
— methylanisidin (Best, Th. T.) 471.
— methylxylidin (Pflug, L.) 473.
— naphtol (Harden, A.) 427.
— naphtylamin (Harden, A.) 427.
— orcin (Nietzki, R. u. Mäckler, H.) 801.
— oxyisobuttersäurepseudophenylhydrazid (Reissert, A.) u. Kayser, W.) 264.
— paraldimin (Curtius, Th. u. Jay, R.) 762.
— phenole (Zincke, Th.) 1058.
— phenyl-azonaphtoresorcin (v. Kostanecki, E.) 263.
— — tolylamin (Reichold, A.) 473.
— xylenol (Pflug, L.) 473.
— xylidin (Pflug, L.) 474.
Nitrosylchlorid, Absorptionsspektrum (Magnanini, G.) 456°.
Nivenit v. Llano County (Hidden, W. E. u. Mackintosh, J. B.) 282.
Nomenklatur d. anorganischen Verbb. (v. d. Pfordten, O.) 310.
Nonaphten (Konowalow, M. J.) 426. — Derivv. (Konowaloff, M. J.) 585.
Nonylmethylphenylhydrazon (Grimaldi, S.) 1023.
Nucleïn (Pohl, J.) 719. — Nachweis der Metaphosphors. (Liebermann, L.) 1028.
— säuren (Altmann, R.) 126.

Obsidian v. Obok (Wyrouboff, G.) 339.
Öl, ätherisches, der Massoyrinde (Woy, E. F. R.) 536. — Nachweis durch Pyrrol (Ihl, A.) 836.
Ölbad, gläsernes (Sauer, E.) 1045.
Öle, ätherische, Jodabsorption (Williams, R.) 359; (Cripps, R. A.) 360; Prüfung (Williams, R.) 736; Verfälschungen (Snow, H. W.) 361. — Best. d. Säuregehaltes (Holde) 863. — Extraktion mittels schwefliger Säure (Grillo, W. u. Schröder, M.) 703*. — fette, Best. v. Mineralölen (Gritt-

ner, A.) 1033; auf der Pariser Weltausstellung (Lunge, G.) 556. — aus indischen Gramineen (Dodge, F. D.) 127. — Notiz über die Fettss. (Tatlock, R. R.) 1087. — pflanzliche, Säuregehalt (Holde) 1088. — trocknende (Borucki, L.) 501. — wasserlösliche (Berkmann, E.) 559*.
Ölsäure, Umwandlung in feste Fettsäuren (Benedikt, R.) 933.
Ölsäuren, trocknende (Peters, K.) 16.
Önanthol, Kondensation mit Bernsteinsäure (Fittig, R.) 423; mit Brenzweins. (Riechelmann, R.) 423.
Önanthylidenbenzidin (Schiff, H. u. Vanni, A.) 942.
Ofen für flüss. KW-stoffe. (Ellis, G. E. R.) 869.
Okto-chloracetylaceton (Zincke, Th. und Kegel, O.) 530.
— hydrodiphenylfurfuran (Perkin jr., W. H. u. Schloesser, A.) 108.
— lakton (Gorboff, A. u. Kessler, A.) 796.
Oktonsäure (Fischer, E.) 856.
Oktylensäure (Schneegans, A.) 422.
Oleorefraktometer (Jean, F.) 948.
Oleum Dauci (Landsberg, M.) 486.
Olivinglimmerfells aus d. Gabbrogebiet d. Harzes (Koch, M.) 290.
Olivenöl, cholagoge Wrkg. (Rosenberg, S.) 178. — Notiz über d. Fettss. (Tatlock, R. R.) 1087.
Opiansäure (Bredt, J.) 992.
Opium, Best. d. Morphins (Loof, G.) 1082.
— industrie im nördlichen Westindien (Weir, P. A.) 504°.
Orange II (Schädlichkeit (Weyl, Th.) 93.
Orcinfarbstoffe (Nietzki, R. u. Mäckler, H.) 800.
Orcirufamin (Nietzki, R. u. Mäckler, H.) 801.
Orcirufin (Nietzki, R. u. Mäckler, H.) 801.
Oreoselon, Methyläther (Jassoy, A.) 766.
Orexin (Penzoldt, F.) 648.
Orseilleersatz, Schädlichkeit (Weyl, Th.) 93.
Orthin (Kobert, R.; Unverricht) 488.
Orthit, Verwachsung mit Epidot in Gesteinen (Hobbs, W. H.) 288.
Orthoameisensäureäther (Hullemann, T.) 466.
Orthohydrazinoxybenzoës. (Kobert, R.) 488.
Orthoklas (Lacroix, A. u. Baret, Ch.) 654. — v. Llano County (Hidden, W. E. u. Mackintosh, J. B.) 281.
Orthosalpeters. (Watson, G.) 97.
Osazone, Schmelzpunkte (Beythien, K. u. Tollens, B.) 258.
Osmotischer Druck (Lloyd, E. J.) 150. — Beziehung zur Energie (Pupin, M.) 68. — kinetische Natur (Bredig, G.) 69. — Wesen (Meyer, L.; Van't Hoff, J. H.) 659.
Ostruthin (Jassoy, A.) 766.
Osseïn, Verbrennungswärme (Berthelot u. André) 1017.
Ottrelith (Clarke, F. W.) 60.
Ouabain (Gley, E.) 688.
Ovoglobulin (Corin, G. u. Bérard, E.) 126.
Oxalate, Bildungswärme (Massol, G.) 397.
Oxalen-anilidoximamidoxim (Zinkeisen, W.) 266.
— anilidoximazoximäthenyl (Zinkeisen, W.) 267.
— trimethylglutars. (Auwers, K. u. Meyer, V.) 581.
— valerian-amid (Rasch, H.) 673.
— — säure, Einw. v. HClO (Reformatsky, S.) 18.
Oxyxanthon (Gräbe, C.) 37.
Oxyde, Reduktion d. Mg (Winkler, C.) 377. 464. 791. — Verhalten bei hohen Temperaturen (Bailey, G. H. u. Hopkins, W. P.) 669. 932.
Ozokerit (Thede) 612.
Ozon, Bedeutung als Desinfiziens. (Sonntag, H.) 686. — Bildg. durch elektrische Entladungen (Bichat, E. u. Guntz, A.) 376; an glühenden Platinflächen (Elster, J. u. Geitel, H.) 850; bei rascher Verbrennung (Loew, O.) 376; durch Flammen, (Cundall, J. T.) 664. — in der Therapie (Marpmann) 687.
Ozonwasser (Thoms, H.) 646.

Pankreas (Schippiloff, C.) 46. — zuckerzerstörendes Ferment (Lépine, R.) 914.
Palladium, elektrolytische Best. (Smith, E. F. u. Keller, H. F.) 946.
Papaver Rhöas (Hesse, O.) 651.
Papaveraceenalkaloide (Selle, F.) 220; (Schmidt, E.) 589.
Papaverin, Halogenalkylate (Claus, A.) 125.
Papierprüfung (Herzberg, W.) 952°.
Parabans. (Abenius, P. W.) 391.
Paraffin (Pawlewski, B.) 580. — Nachweis im Wachs (Röttger, H.) 1034. — auf d. Pariser Weltausstellung (Lunge, G.) 556.
Paraffinöle, schwere, d. Braunkohlenteers (v. Bayen, E.) 952°.
Parakonsäure (Fittig, R.) 635.
Paraldimin (Curtius, Th. u. Jay, R.) 762.
Paranitrazotin, Schädlichkeit (Weyl, Th.) 92.
Parasiten d. Malaria (Crassi, B. u. Feletti, R.) 810.
Pargasit (Ussing, N. V.) 59; (Lacroix, A.) 653.
Parpevolin (Dürkopf, E. u. Göttsch, H.) 765.
Parisit v. Neugranada (Vrba, C.) 338.
Parmesankäse. Ggw. u. Menge d. Kupfers (Mariani, G.) 721.
Patentblau (Ulbrich, E.) 453.
— diamidoxim (Zinkeisen, W.) 266.
— — diäthyläther (Zinkeisen, W.) 266.
— — dikohlensäureäthylester (Zinkeisen, W.) 266.

Patentblau-diazoxim-benzenyl (Zinkeisen, W.) 266.
— — diäthenyl (Zinkeisen, W.) 266.
— — dipropenylcarbons. (Zinkeisen, W.) 266.
— diuramidoxim (Zinkeisen, W.) 266.
Oxalessig - dimethylätherphenylhydrazon (Buchner, E.) 35.
— ester, Einw. v. Brom (Wislicenus, W.) 17.
— — phenylhydrazon (Buchner, E.) 84.
Oxalsäure, neue Quelle (Zopf) 47.
— dimethyläther, Wärmewert (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 80.
— diphenylhydrazid (Wislicenus, W.) 18.
Oxamidooxychinonoxim (Kehrmann, F. u. Tiesler, W.) 390.
Oxime (Goldschmidt, H.) 268. — isomere (Goldschmidt, H.) 268.
Oximido-bernsteinsäureäther (Piutti, A.) 988.
— lakton (Ephraim, J.) 906.
— umbelliferonmethyläther (Aldringen, F.) 120.
Oxy-acetoketon (Nencki, M.) 585.
— amidosulfonate (Divers, E. u. Haga, T.) 107.
— anilido-benzoës. (Schöpff, M.) 259.
— — naphtalin (Clausius, A.) 717.
— azoverbb. (Goldschmidt, H. u. Rosell, Y.) 713.
— benzoësäure-anilid (Limpricht, H.) 29.
— — methyläther, Wärmewert (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 80.
— benzoësäure, Leitfähigkeit (Berthelot, D.) 889.
— benzylphtalimidin (Hafner, A.) 586.
— capronamid (Dubois, H.) 709.
— chinolin (Lippmann, E. u. Fleifsner, F.) 123.
— — anasulfos. (Claus, A. u. Posselt, M.) 321.
— — disulfos. (Claus, A. u. Posselt, M.) 322.
— — sulfos. (Claus, A. u. Posselt, M.) 536; sulfoss. (Lippmann, E. u. Fleifsner, F.) 124.
Oxy-diphenyl (Kaiser, J.) 863.
— — harnstoff (Leuckart, R.) 905.
— hämoglobin, Dissociation (Hüfner, G.) 596.
— iso-amylphosphins., Krystallform (v. Zepharovich, V.) 249.
— — buttersäurepseudophenylhyrazid. (Reissert, A. u. Kayser, W.) 264.
— — butylphosphins., Krystallform (v. Zepharovich, V.) 249.
— — propylchlormonoäthylesterglutars. (Wilgerodt, C. u. Schiff, S.) 1052.
— — propylformyltriacets. (Willgerodt, C. u. Schiff, S.) 1052.
— ketonfarbstoffe (Badische Anilin - u. Sodafabrik) 502*. 744*.
Oxy-lepiden (Japp, F. R. u. Klingemann, F.) 19.
— methylsulfos. (Schwartz, Y. u. Lösekann, G.) 16.
— naphtochinon (Übers.) 3; (Clausius, A.) 716.
— — monoxim (Clausius, A.) 716.
— naphtoëmonosulfos. (König, K.) 764.
— naphtoës. (Übers.) 5.
— önanthylphosphins., Krystallform (v. Zepharovich, V.) 249.
— peucedanin (Jassoy, A.) 766.
— phenyl-dimethylbernsteins. (Brown, H. C.) 526.
— — diphenylpyrrol (Paal, C. u. Braikoff, N. P.) 217.
— — diphenylpyrrolcarbons. (Paal, C. u. Braikoff, N. P.) 217.
— — disulfid (Leuckart, R.) 759.
— — methylisocrotons. (Fittig, R.) 385; (Brown, H. C.) 526.
— phosphinige Säuren (Ville, J.) 640.
— propyl - amingoldchlorid, Krystallform (Fock, A.) 252.
— — benzamid (Hirsch, Ph.) 858.
— — phosphins., Krystallform (v. Zepharovich, V.) 249.
— — phtalimid (Gabriel, S. u. Lauer, W. E.) 389; (Lauer, W. E.) 899.
— — pyriden (Einhorn, A.) 484.
— tetrins. (Cloez, Ch.) 798. 961.
— trimethylendiaminplatinchlorid, Krystallform (Fock, A.) 252.
Patrinit (Miers, H. A.) 287.
Penta-acetyllävulose (Erwig, E. u. Königs, W.) 757.
— amidobenzol (Palmer, A. W. u. Jackson, C. L.) 118.
— chlorketohydronaphtalin (Übers.) 4.
— chlorpropionylbenzoës. (Zincke, Th. u. Cooksey, Th.) 535.
— glykose (Schulze, E., Steiger, E. u. Maxwell, W.) 829.
— methyldihydropyridin, Einw. v. Methyljodid (Anderlini, F.) 968.
— methylen, Derivv., Umwandlung in solche d. Benzols, Pyridins u. Thiophens (Hantzsch, A.) 22.
Pentendioxycarbons. (Hantzsch, A.) 22.
Pentit (Fischer, E.) 856.
Pentose (Fischer, E.) 856.
Pepsin, Einw. auf Leguminosensamen (Maxwell, W.) 400. — Gewinnung (Lehner, F.) 131.
— verdauung beim Neugeborenen u. Fötus (Flemmer, J.) 600.
Pepton, Cyanreaktion (Gnezda, J.) 1031.
Peptone (Sebelien, J.) 171. — Analyse (Bruylants, G.) 949; (Bruylants, G.; Denaeyer, A.) 1084. — Reaktionen (Neumeister, R.) 814.
Perchlorate, Zers. beim Erhitzen (Potilitzin, A.) 72.

Percylith v. d. Mina Beatriz (Fletcher, L.) 333.
Peridineen-chlorophyllin (Schütt, F.) 767.
— farbstoffe (Schütt, F.) 767.
— Peridinin (Schütt, F.) 767.
Perlsüchtige Rinder, Infektiosität d. Fleisches (Kastner) 688.
Permanganate, Verbb. mit Ammoniak (Klobb) 959.
Perseït (Maquenne) 157.
Persian Gum (Sickenberger, E.) 712.
Persulfocyans. (Hagelberg, L.) 934.
Perubalsam (Binz) 408.
Petragit 501.
Petreolin (Lunge, G.) 557.
Petrographische Skizze d. östl. Teiles d. Koktschetawsk-Kreises im Akmolinsk-Gebiete (Ansimiroff) 724.
Petroleum, Nachweis u. Best. im Terpentinöl (Burton, W. M.) 882. — in Rumänien (Taubes-Bârladu, S.) 553. — u. Schwefelverbb dess. (Mabery, Ch. F. u. Smith, A. W.) 253. — Ursprung (Anderson) 553.
— benzin, Unters. (Kissling, R.) 948.
— industrie, kaukasische (Mendelejeff, D.) 554.
— raffinerie (Gintl, W.) 128
Peucedanin (Jassoy, A.) 765.
Peucedanum eurycarpum (Trimble, H.) 493.
Pfeffer, Nachweis v. Oliventrestern (Papst, M.) 1074.
— minzöl, Nachweis d. Verfälschungen (Stevens) 948.
— pulver, Verfälschungen (Jumeau, P. L.) 134.
Pflanze, Kalksalze u. Kiesels. ders. (Kohl, F. G.) 396.
Pflanzen, chlorophyllhaltige, welche im Lichte keinen O entwickeln (Bonnier, F.) 595. — Einfl. organischer Säuren auf d. normalen Gasaustausch (Mangin, L.) 168. — Verhalten d. atmosphärischen Niederschläge (Wollny, E.) 1066.
— zellenmembrane (Schulze, E., Steiger, E. u. Maxwell, W.) 828.
Phalimidopropiophenon (Schmidt, Ch.) 264.
Pharmakosiderit v. Pisek (Vrba, C.) 338.
Phenacetin (Liverato, P. E.) 489. — Farbenfabriken (vorm. F. Bayer & Co.) 368*. — (Obenaus) 487; Prüfung (Lüttke, J.; Ritsert, E.) 496; (Langkopf, O.) 736; (Ritsert, E.) 814. — Unterscheidung v. Antifebrin (Hirschsohn, E.) 649.
— frage (Lüttke, J.; Ritsert, E.) 815.
Phenacyl-nitrotoluidin (Lellmann, E. und Donner, A.) 475.
— toluidin (Lellmann, u. Donner, A.) 475.
— dihydroacimiazin (Söderbaum, H. G. u. Widman, O.) 261.
Phenäthyldihydrothiomiazin (Söderbaum, H. G. u. Widman, O.) 260.
Phenallyldihydroacimiazin (Söderbaum, H. G. u. Widman, O.) 261.
Phenanthrachinon, Verbb. mit Metallsalzen (Japp, F. R. u. Turner, A. E.) 121. 395.
Phenanthren, höchste Hydrüre (Lucas, L.) 39.
Phenanthridin (Pictet, A. u. Ankersmit, H. J.) 273.
Phenetolphtaloyls. (Ernesto, G.) 822.
Phengite (Clarke, F. W.) 60.
Phenmethyl-dihydroacimiazin (Söderbaum, H. G. u. Widman O.) 261.
— dihydrothiomiazin (Söderbaum, H. G. u. Widman, O.) 260.
— triazin (Bischler, A.) 33.
Phenol, Best. v. W. (Wilson, J. A.) 1081. — Chlorierung (Gugounenq, L.) 390. — Einw. v. Jodstickstoff (Lepetit, R.) 1021. Lösungs- u. Verbindungswärme (Alexejeff, P. u. Werner, E.) 158. — Molekularvolum (Sakurai, J.) 426.
— äther, Ketonsynthese (Gattermann, L., Ehrhardt, R. u. Maisch, H.) 995.
— azotoluol, Lösungs- und Verbindungswärme (Alexejeff, P. u. Werner, E.) 158. — Neutralisationswärme (Alexejeff, P. u. Werner, E.) 78.
Phenole, Alkaliverbb. (Chemische Fabrik Grünau, Landshoff und Meyer) 95*. — Bindungswechsel (Herzig, J. u. Zeisel, S.) 116. — Doppelsalze mit Hg (Merck, E.) 367*. — Einw. auf Honig (Ihl, A.) 390. — Leitfähigkeit (Berthelot, D.) 889. — Verbb. mit Benzochlorid (Döbner, O.) 826; mit flüchtigen Fettss. (Nencki, M.) 585.
Phenonaphtoxanthon (Phomina, E.) 865.
Phenoxäthyl-amin (Schmidt, Ch.) 264.
— phtalaminsäure (Schmidt, Ch.) 264.
— phtalimid (Schmidt, Ch.) 264.
Phenoxazin (Nietzki, R., Dietze, A. und Mäckler, H.) 32.
Phenphenylpazoxin (Lellmann, E. u. Donner, A.) 475. 476.
Phentriazin (Bischler, A.) 33; (Hempel, A.) 761.
Phenyl-acetanilid (Pictet, A.) 478.
— äthoxylthioharnstoff (Voltmer, L.) 862.
— amidotolylharnstoff (Leuckart, R.) 905.
— ammelin (Smolka, A. u. Friedreich, A.) 587. 588.
— anilidobrommethylanilidopyrazolon (Reissert, A.) 717.
— azimido-benzoës. (Schöpff, M.) 259.
— — naphtalin (Zincke, Th. u. Campbell, C.) 532.
— azonaphtoresorcin (v. Kostanecki, E.) 263.
— azotetrahydronaphtol (Bamberger, E. u. Bordt, F.) 482.
— benzhydrylbenzoës. (Elbs, K.) 483.
— benzoyl-acetaldehyd (Japp, F. R. und Klingemann, F.) 20.

Phenyl-benzoyl-benzoëmonosulfos.(Elbs,K.) 483.
— benzyl-oxylharnstoff (Voltmer, L.) 862.
— — oxylthioharnstoff (Voltmer, L.) 862.
— butylen (Liebmann, L.) 525.
— butyrolakton (Morris, L. J.) 710.
— carbaminsäure-ester (Goldschmidt, H.) 268.
— — — naphtylester (Leuckart, R.) 905.
— — — phenylester (Leuckart, R.) 905.
— — thymylester (Leuckart, R.) 905.
— — toluylester (Leuckart, R.) 905.
— chinondiimid (Heucke, C.) 474.
— cyanat, Synthesen (Leuckart, R.) 904.
— dehydrohexon (Kipping, F. S. u. Perkin jr., W. H.) 114.
— — carbons. (Kipping, F. S. u. Perkin jr., W. H.) 114.
— dibenzoylstyrol (Japp, F. R. u. Klingemann, F.) 19.
— diketomethylamilido-dichlorpyrrolidin (Reissert, A.) 718.
— — brompyrrolidin (Reissert, A.) 717.
— dimethyl-chinolylthioharnstoff (Marckwald, W.) 946.
— — glyoxalin (Wadsworth, G. H.) 118.
— dinaphtylharnstoff (Kym, O.) 678.
— disazonaphtoresorcin (v. Kostanecki, E.) 264.
— dithiocarbonaminsäureäthylenäther, Krystallform (Fock, A.) 252.
— glykokoll, Darst. (Rebuffat, O.) 1023.
— guanid (Smolka, A. u. Friedreich, A.) 588.
— hexamethylen-derivv. (Kipping, F. S. u. Perkin jr., W. H.) 114. 901.
— — dicarbons. (Kipping, F. S. u. Perkin jr., W. H.) 114.
— — methylketon (Kipping, F. S. u. Perkin jr., W. H.) 114.
— — monocarbons. (Kipping, F. S. u. Perkin jr., W. H.) 114.
— hexyl-harnstoff (Freund, M. u. Herrmann, P.) 469.
— — sulfoharnstoff (Freund, M. u. Herrmann, P.) 469.
— homoparakons. (Liebmann, L.) 525.
— hydrazidopropions. (Reissert, A. und Kayser, W.) 264.
— hydrazidumbelliferonmethyläther (Aldringen, F.) 120.
— hydrazin (Buchner, E.) 34. — anorganische Derivv. (Michaelis, A. u. Ruhl, J.) 677. — Einw. auf α-Oxyss. und deren Ester (Reissert, A. u. Kayser, W.) 264; auf den Thiacetessigester (Buchka, K. u. Sprague, Ch.) 903.
— — arbeiten (Beythien, K. u. Tollens, B.) 258.
— — derivv., Verwendbarkeit als Fiebermittel (Heinz, R.) 488.
— — zuckerprobe (Geyer, J.) 356; (Hirschl, J. A.) 836.
Phenyl-hydrazin-hydroxylthioharnstoff (Voltmer, L.) 861.
— imidphenol (Limpricht, H.) 29.
— isocyanursäure (Smolka, A. und Friedreich, A.) 587.
— itakonsäure (Leoni, H.) 637; (Röders, P.) 670.
— izindioxyweins. (Bischler, A. u. Brodsky, S.) 34.
— ketooxydimethylanilidotetrahydropyridincarbonsäure (Reissert, A.) 717.
— — Krystallform (Fock, A.) 252.
— malonsäure (Jackson, C. L. u. Moore, G. D.) 675.
— methoxylthioharnstoff (Voltmer, L.) 862.
— methyl-pyrazolonketophenylhydrazon (Buchka, K. u. Sprague, Ch.) 903.
— — taurocarbaminsäureanhydrid (Prager, B.) 35.
— — triazin, (Bischler, A. u. Brodsky, S.) 34.
— naphtalin (Übers.) 4.
— naphtylamin (Kym, O.) 678.
— naphtylendiamin (Harden, A.) 428.
— naphtylharnstoff (Kym, O.) 678.
— nitrososulfon (Rössing, A.) 936.
— nitrotoluylharnstoff (Leuckart, R.) 905.
— oxybutyramid (Morris, L. J.) 709.
— parakonsäure (Fittig, R.) 423.
— — äthylester (Leoni, H.) 637.
— pentylenglykol (Kipping, F. S. u. Perkin jr., W. H.) 114.
— propylenthioharnstoff (Prager, B.) 35.
— pyrazolonmonocarbons. (Buchner, E.) 34.
— rosindulin (Fischer, O. u. Hepp, E.) 997.
— salicylat, Krystallform (Wyrouboff, G.) 316.
— salicyls. (Gräbe, C.) 37; (Arbenz, C.) 860.
— suberonylurethan (Markownikoff) 711.
— sulfid (Michaelis, A. u. Ruhl, J.) 677.
— sulfonaceton (Otto, R. u. Rössing, A.) 760.
— sulfon-acets. (Otto, R. u. Rössing A.) 760.
— — brompropions. (Otto, R.) 106.
— — essigs. (Rössing, A.) 936.
— — ketonsäureester (Rössing, A.) 936.
— — propions. (Rössing, A.) 936; (Otto, R.) 106.
— — semicarbazid (Bischler, A. u. Brodsky, S.) 34.
— thiazolin (Gabriel, S. u. Heymann, Ph.) 468.
— thiocarbamid (Werner, E. A.) 715. 905.
— thiocarbamins., Phenyläther (Dixon, A. E.) 715. 905.
— thioharnstoff (Bertram, A.) 939.
— thiouramidozimmts. (Rothschild, F. W.) 905.
— toluchinoxaline (Lellmann, E. u. Donner, A.) 475.
— tolyl-amin (Reichold, A.) 473.
— — dichlordiacipiazin (Abenius, P. W.) 392.

Phenyl-tolyl-nitrosamin (Reichold, A.) 473.
— — semithiocarbazid (Dixon, A. E.) 677.
Phenylen-amidinbenzenylcarbons. (Bistrzycki, A.) 966.
— diamin, Oxydation (Fischer, O. u. Hepp, E.) 903. — Sulfoss. (Eger, E.) 80. — Synthese, aus Resorcin u. Ammoniak (Seyewitz, A.) 119.
— didiphenylpyrrol (Paal, C. u. Braikoff, N. P.) 217.
— — carbons. (Paal, C. u. Braikoff, N. P.) 217.
— dimalons. (Jackson, C. L. u. Moore, G. D.) 676.
— harnstoff (Hartmann, A.) 966.
— pyridinketon (Döbner, O. u. Peters, J.) 1027.
— pyridinketon, Carbonss. (Döbner, O. u. Peters, J.) 1026.
— — dicarbons. (Döbner, O. u. Peters, J.) 1027.
Phlogiston (Phipson, T. L.) 152.
Phlogopit (Lacroix, A.) 653; (Clarcke, F. W.) 60.
Phloroglucin, Einw. v. Chlor (Zincke, Th. u. Kegel, O.) 529.
Phosgenit (Köchlin, R.) 610.
Phosphate, natürliche u. metallurgische (Ravel, L.) 771.
Phosphite (Amat, L.) 462.
Phosphor, amorpher (Pedler, A.) 958. — Best. nach Goetz (Bormann, K.) 144; mit d. Goetz'schen Schleudermaschine (v. Reis, M. A.) 190; in Leichen (Seyda, A.) 742; im Roheisen, Stahl etc. (Weifsmann, G.) 191. — Fakrikation (Readman, J. B.) 776. — Leuchten (Thorpe) 791. — Molekulargröfse in Lsgg. (Beckmann, E.) 516. — Wrkg. d. Lichtes (Pedler, A.) 958.
— chlorür, Unterscheidung v. Phosphoroxychlorid (Denigès, G.) 377.
— fluorür, Darst. (Moissan, H.) 417.
— oxy-chlorid, Unterscheidung von Phosphorchlorür (Denigès, G.) 377.
— — fluorid (Thorpe, T. u. E. Hambly, E. J.) 85.
Phosphorigsäureäthyläther (Jaehne, O.) 961.
Phosphorsäure, Bedeutung für d. Produktion d. Zuckerrübe (Stoklasa, J.) 771. — Best. (Raitmair, O.) 876; nach der Citratmethode (Reitmair, O.) 293. — Best. im Harn (Chappelle) 813. — Trennung v. Vanadins. (Holverscheit, R.) 977. — Verb. mit Bors. (Meyer, G.) 85. — wasserlösliche, Best. in Superphosphaten 349. — Wert im Thomasschlackenmehl (Güntz, E.) 771.
Phosphor-trimetawolframs. (Péchard, E.) 932.
— trioxyd (Thorpe, T. E. u. Tutton, A. E.) 957.
— wasserstoff, Verbb. mit Bor- u. Siliciumfluorid (Besson) 417; mit Bor- u. Siliciumchlorid (Besson, A.) 790; Verb. mit Chlor- u. Bromsilicium (Besson) 573.
Photochemische Wrkg. (Williams, W. L.) 434.
Photographie, Fortschritte (Eder, J. M.) 616*.
Photographieren ohne Objektiv (Basilewsky, V. J.) 551.
Photographische Silberbilder, Tonung mit Platin (Mercier, P.) 454.
Photolumineszenz von Gläsern (Wiedemann, E.) 72.
Phtal-aldehydsäure (Bredt, J.) 992. — Einw. v. o-Diaminen (Bistrzycki, A.) 965.
— amidodiphenylamin (Heucke, C.) 474.
— anilphenylurethan (Leuckart, R.) 905.
— imide, substituierte (Neumann, A.) 861.
— imidkalium, Einw. auf sauerstoffhaltige Halogenverbb. (Schmidt, Ch.) 264.
— diphenylin (Reuland, J.) 36.
— säuredimethyläther, Wärmewert (Stohmann, F., Kleber, C. u. Langbein, H.) 80.
— säuren, chlorierte, bromierte (Juvalta, N.) 702*.
Phtalyl-chloressigs. (Zincke, Th. u. Cooksey, Th.) 534. 535.
— diäthylbenzidin (Schiff, H. u. Vanni, A.) 941.
Phykopyrrin (Schütt, F.) 767.
Physiologische Wrkg., Abhängigkeit v. Zus. u. Struktur chem. Verbb. (Prybytek, S. A.) 600. — Beziehung zur chemischen Konst. (Ritsert, E.) 91.
Phytolacca, Saft- u. Farbstoff (Eymard, L.) 767.
Phytosterin d. Hydrastinwurzel (Schmidt, E.) 485.
Piaselenole (Hinsberg, O.) 28.
Piazinabkömmlinge (Abenius, F. W.) 391.
Piazthiole (Hinsberg, O.) 28.
Pikraena excelsa, Bestandteile (Massute F.) 866.
Pikrasminsäure (Massute, F.) 866.
Pikrinsäure, Darst. (Arche, A. u. Eisenmann, E.) 1016*. — Schädlichkeit (Weyl, Th.) 92.
Pikrylphtalimid (Schmidt, Ch.) 264.
Pilzsymbiose d. Leguminosen (Frank, B.) 166.
Pinakolin, Oxydation zu Trimethylbrenztraubens. (Glücksmann, C.) 104.
Pinakon, Einw. v. verdünnter Schwefels. (Couturier) 961.
Piperazin (Sieber, J.) 584.
Piperinsäure (Rupe, H.) 638.
Piperinylessigs. (Pomeranz, C.) 125.
Piperonylketonsäure (Ciamician, G. und Silber, P.) 1024.
Piperonylsäure (Pomeranz, C.) 124.
Plagioklas, Umwandlung in Skapolith (Judd, J. W.) 285.
Plasmoschise (Löwit, M.) 913.
Platin-chlorid, Bildungswärme (Pigeon, L.) 517.
— fluorür (Moissan, H.) 86.

Platin-mohr (Loew, O.) 577.
— tiegel, Löten (Pratt) 10.
— salz, neues 552.
Plattnerit (Heddle, M. F.) 287. — v. Idaho (Hawkins, J. D. u. Hawkins, E. N.) 385.
Pleochroitische Höfe (Michel-Levy, A.) 275.
Pleonast (Lacroix, A.) 653.
Pleonektit (Igelström, L. J.) 337.
Pleurasit (Igelström, L. J.) 658.
Plumbonakrit (Heddle, M. F.) 286.
Polarisation, galvanische, v. Platinelektroden in Schwefels. (Fromme, C.) 70.
Polybasit (Miers, H. A.) 287.
Polyhalit (Ochsenius, C.) 610.
Polymorphie organischer Substanzen (Muthmann, W.) 247.
Pompejanischblau (Lunge, G.) 367.
Porphyre, Verwitterung (Geldmacher, M.) 725.
Porphyrische Gesteine im nordwestlichen New-Jersey (Kemp, J. F.) 60.
Porzellan, Bedrucken (Martini, L.) 302*.
— fabrikation in China, Zus. d. Gesteine (Vogt, G.) 451.
— schalen für quantitative Analyse (Knöfler, O.) 625.
Prehnit (Lacroix, A. u. Baret, Ch.) 654.
— v. Floitenthal (v. Foullon, H.) 59.
Preßhefefabrikation, Einführung d. Reinzuchthefe (Foth, G.) 233. — tote Punkte (B., P.) 233.
Projektion auf eine andere als d. normale Fläche (Goldschmidt, V.) 616°.
Propakonsäure (Schmidt, A.) 671.
Propargylamin (Paal, C. u. Hermann, C.) 216.
Propionaldehyd (Spring, W. u. Tart, E.) 857. — Kondensation mit Bernsteins. (Delisle, A.) 887.
Propionitril (Otto, R.) 858. — Einw. auf Chloride v. Fettss. (Otto, R. u. Tröger, J.) 756.
Propionsäure, Elektrolyse (Bunge, N. A.) 382.
Propionyl-anisol (Gattermann, L., Ehrhardt, R. u. Maisch, H.) 995.
— dibromphenol (Garzino, L.) 820.
— hydrochinon (Nencki, M.) 586.
— naphtol (Nencki, M.) 586.
— naphtylmethyläther (Gattermann, L., Ehrhardt, R. u. Maisch, H.) 995.
— nitrodibromphenol (Garzino, L.) 820.
— phenetol (Gattermann, L., Ehrhardt, R. u. Maisch, H.) 995.
— pyrogallol (Nencki, M.) 586.
— resorcin (Nencki, M.) 586.
— — diäthyläther (Gattermann, L., Ehrhardt, R. u. Maisch, H.) 995.
Propyl-äthylphenylketon (Béhal, A. und Auger, V.) 525.
— alkohol, normaler, Verb. mit Chlorcalcium (Göttig, Ch.) 466.
— allylthioharnstoff (Hecht, O.) 585.
— amin (Gabriel, S. u. Sauer, W. E.) 389; (Hirsch, Ph.) 858. — Abkömmlinge (Lauer, W. E.) 899.
Propyl-ammoniumplatinchlorid, Krystallform (Lippitsch, K.) 14.
— anilin (Pictet, A.) 477.
— benzamid (Hirsch, Ph.) 858.
— benzol, Molekularvolum (Sakurai, J.) 426. — Nitrierung (Lespieau, R.) 964. — normales, Sulfoss. (Clauss, A. und Welzel, O.) 528.
— — sulfos. (Claus, A. u. Welzel, O.) 528
— bromal (Spring, W. u. Tart, E.) 857.
— butyrolakton (Schmidt, A.) 388.
— chloral (Spring, W. u. Tart, E.) 857.
— formanilid (Pictet, A.) 477.
— glykocyamin (Griffiths, A. B.) 690.
— hexamethylen (Bamberger, E. u. Lengefeld, F.) 1028.
— itakonsäure (Schmidt, A.) 388. 671.
— karapons. (Schmidt, A.) 387.
— mercaptophtalimid (Gabriel, S. u. Lauer, W. E.) 389; (Lauer, W. E.) 899.
— parakonsäureäthylester (Schmidt, A.) 671.
— phenol (Ciamician, G. u. Silber, P.) 1024.
— phenylthioharnstoff (Hecht, O.) 585.
— phosphorigsäureäther (Jaehne, O.) 962.
— pyridin (Lellmann, E. u. Müller, W. O.) 765.
— senföl (Hecht, O.) 584.
— thioharnstoff (Hecht, O.) 585.
— trimethylammoniumjodid (Partheil, A.) 814.
Propylen, Verflüssigung (Moltschanovsky, N.) 520.
— disulfos. (Hagelberg, L.) 934.
— jodid, Entstehung (Malbot, H.) 685.
— mercaptan (Hagelberg, L.) 934.
— rhodanid (Hagelberg, L.) 934.
— selencyanid (Hagelberg, L.) 935.
— selenharnstoff (Beringer, W.) 861.
— thioharnstoff (Gabriel, S.) 258; (Hirsch, Ph.) 858.
Propylidenessigs. (Zincke, Th. u. Küster, F.) 800.
Proteïnochromogen (Stadelmann, E.) 802.
Proteïnstoffe, künstliche Verdauung (Stutzer, A.) 176.
Protopin (Selle, F.) 221.
Protoplasma, Physiologie (Preyer, W.) 396. — Struktur (Fayod, V.) 593. (Bütschli, O.) 594.
— bewegung (Clark, J.) 766.
Proustit (Miers, H. A.) 337; (Preis, K.) 1049.
Pseudo-azimide (Zincke, Th. u. Campell, C.) 532.
— azimidotoluol (Zincke, Th. u. Campbell, C.) 532.
— brookit v. Havredal (Cederström, A.) 531.
— butylen (Faworsky, A. E.) 311.
— cumylessigs. (Claus, A.) 1056.
— cumyl-glyoxyls. (Claus, A.) 1058.

Pseudo-cumyl-methylketon (Claus, A.) 1057.
— methyltarconins. (Roser, W.) 44.
— phenylazimidonaphtalin (Zincke, Th. u. Campbell, C.) 533.
— thioharnstoffe, aromatisch substituierte (Prager, B.) 85.
— triplit (Weinschenk, E.) 54.
— Typhusbacillus (Cassedebat) 1003.
Psilomelan (Gorgeu, A.) 873.
Psittacinit (Pisani, F.) 339.
Ptomain d. Tollwut (Anrep, W.) 93. — aus Urin in einem Fall infektiöser Krankheit (Griffiths, A. B.) 689.
Ptyalin, Einw. auf Leguminosensamen (Maxwell, W.) 400.
Pulvinsäure, Krystallform (Ramsay, W.) 13.
Pyocyanin (Gessard, C.) 686.
Pyoktene (Hoffert, J.) 1063.
Pyranilpyroin-lakton (Anschütz, R.) 859.
— säure (Anschütz, R.) 859.
Pyrargyrit (Miers, H. A.) 337.
Pyrazol, Synthese (Balbiano, L.) 1020.
Pyrethrin (Hirschsohn, E.) 972.
Pyridin, Beziehungen zum Chinolin, Isochinolin u. d. Alkaloiden (Edinger, A.) 906. — Derivv. aus Propionaldehyd u. Propionaldehydammoniak (Dürkopf, E. u. Göttsch, H.) 1001. — Verbb. mit Quecksilbersalzen (Groos, A.) 648.
— abkömmlinge aus Anilidobrenzweins. (Reissert, A.) 717.
— basen, Best. im Salmiakgeiste (Kinzel, W.) 946. — Verhalten zu Holzsubstanz (Ihl, A.) 734.
— derivv. aus Propionaldehydammoniak u. Propionaldehyd (Dürkopf, E. u. Göttsch, H.) 764. — d. Rosanilins, Darst. (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 455*.
— dicarbons. (Claus, A. u. Zuschlag, G.) 123.
— reihe, Alkoholss. (Einhorn, A.) 484.
Pyridyl-äthylen (Einhorn, A.) 484.
— akrylsäure (Einhorn, A.) 484.
— brompropionsäure (Einhorn, A.) 484.
— glycerinsäure (Einhorn, A.) 484.
— milchsäure (Einhorn, A.) 484.
— trichlorpropylen (Einhorn, A.) 484.
Pyrochlor (Lacroix, A.) 873.
Pyrodin (Kobert, R.) 487; (Maragliano, E.) 488; (Schneegans, A.) 918.
Pyro-gallolbenzeïn (Döbner, O. u. Förster, A.) 821.
— gallussäure, neues Reagens (Matthieu-Plessy, E.) 978.
— granit (v. Kristoffowitsch, P.) 883.
— graphitoxyd, Verbrennungs- u. Bildungswärme (Berthelot u. Petit, P.) 468. 930.
— phosphite (Amat, L.) 462.
— phosphorsäure, Benutzung zur Best. u. Trennung v. Metallen (Brand, A.) 189.
Pyroxenführende Gesteine im südwestlichen Schweden (Swedmark, E.) 700.
Pyrrol, neue Derivv. (Paal, C. u. Braikoff, N. P.) 216. — als Reagens für ätherische Öle (Ihl, A.) 836. — Umwandlung in Tetramethylendiamin (Ciamician, G. u. Zanetti, C. U.) 964.
Pyrrol-derivv. (Reissert, A.) 717.
— farbstoffe, auf d. Faser darstellbar (Ihl, A.) 735.
Pyrrole, Einw. v. Hydroxylamin (Ciamician, G. u. Zanetti, C. U.) 256. — tertiäre, Derivv. (Zanetti, C. U.) 964.
Pyrrolidon, Abkömmlinge (Kühling, O.) 757.
Pyrrolin, Derivv. (Anderlini, F.) 964.
Pyrrolon (Japp, F. R. u. Klingemann, F.) 20.
Pyrrophyll (Schütt, F.) 767.

Quarz (Gräff, F. F.) 53; (Molengraaff, C. A. F.) 276. — v. Cornwall (Miers, H. A.) 288. — krystallisierter, Bildg. (Beaugey) 693. — v. Llano County (Hidden, W. E. u. Mackintosh, J. B.) 281.
— krystalle d. pyrenäischen Salzthone, Einschlüsse v. Anhydrit (Beaugey) 341.
Quassia amara, Bestandteile (Massute, F.) 866.
Quassiins. (Massute, F.) 866.
Quebrachit (Tanret, C.) 157.
— schwefelsäure (Tanret, C.) 157.
Quecksilber, Best. (Volhard, J.) 496. — elektrolytische Trennung (Smith, E. F. u. Frankel, L. K.) 878. — Emulgieren (Sommer, A.) 784*. — Nachweis u. Best. (Guillot) 1079. — Probe auf gewisse Unreinheiten (Gore, G.) 445. — Reinigung (Schrödter, P. u. Schrödter, A. W.) 367*. — Trennung u. Best. (Brand, A.) 140. — Vorkommen in d. Bandwürmern (Oelkers, L.) 407.
— bromid, Einw. v. Zinkcyanid (Varet, R.) 88.
— chlorid als Antisepticum (Geppert, J.) 537. — s. Sublimat.
— cyanid (Varet, R.) 213. — Einw. auf Zinkbromid (Varet, R.) 88.
— cyanide, ammoniakalische (Varet, R.) 156.
— diazoessigäther, Krystallform (Muthmann, W.) 12.
— fluorid, Einw. v. Chlor (Moissan, H.) 88.
— hydrosulfid (Linder, S. E. u. Picton, H.) 932.
— kaliumnitrit, Krystallform (Fock, A.) 211.
— nitrat, $N_2O_5$haltig, als Reagens auf aromatische Körper mit einer Gruppe OH am Benzolkern (Plugge, P. C.) 544.
— oxychlorid, Krystallform (Luedecke, O.) 213; krystallisiertes (Volhard, J.) 496.
— pumpe ohne Hahn, Änderungen (Neesen, F.) 456*.
— salze, antiseptischer Wert (Behring) 326.
— verschluſs an Verbrennungsröhren (Schiff, S.) 627.

Quecksilber-zinkcyanid (Dunstan, W. R.) 578.
— zinkcyanidgase (Lister) 94.
Quellwässer des Gr. Hessen (Sonne, W.) 63.

Racemo-Inosit (Maquenne u. Tanret, Ch.) 425.
Radensamen, Giftigkeit u. Entgiften (Lehmann, K. B. u. Mori) 924.
Raffinosate (Beythien, K. u. Tollens, B.) 258.
Raffinose (Berthelot) 900. — Best. (Herzfeld, A.) 881. — Darst. aus d. Melasse (Lindet, L.) 899. — Einw. v. Kalk (Lindet, L.) 886. — Gärungsprodd. (Jesser, J.) 451. — Geschichte (Tollens, B.; Scheibler, C.) 469. — invertierte, Verhalten gg. Phenylhydrazin (Beythien) K. u. Tollens, B.) 258. — Verbb. mit Basen (Beythien, K. u. Tollens, B.) 258.
Ramirit (Pisani, F.) 339.
Randecker Maare, Geologie (Endriss, R.) 344.
Rauschbrandbacillus (Kitasato, S.) 684.
Reagens, Dobbin'sches (Kissling, R.) 989.
Reagenzien für Alkaloide (Brociner, A. L.) 299. — Konzentration (Blochmann, R.) 441.
Reagenspapiere, Empfindlichkeit (Dieterich, E.) 1010.
Reaktion, Etard'sche (v. Miller, W. und Rhode, G.) 967. — Perkin'sche (Rebuffat, O.) 1024.
Reaktionsgeschwindigkeit d. isländischen Spats in Salzs. (Spring, W.) 633. — einiger mineralischer Carbonate in Säuren (Spring, W.) 633. — mittlere (Fuhrmann, A.) 207.
Real Australian Meat-Preserve (Polenske, E.) 724.
Realgar v. Bosnien (Vrba, C.) 55.
Reben, amerikanische (v. Horváth, G.) 560°.
Rechts-borneol, Camphorate (Haller, A.) 801.
— campheroxim, Krystallform (Muthmann, W.) 18.
— cocaïn (Einhorn, A. u. Marquardt, A.) 680. 908.
— ecgonin (Einhorn, A. u. Marquardt, A.) 680.
Redruthit v. Joachimsthal (Vrba, C.) 338.
Refraktion, Beziehung zur Molekularkonst. (Schütt, F.) 1046.
Regenerativpuddelofen für natürliches Gas (Mac Sweeney) 504°.
Reis geschälter (Kellner, O.) 1071.
Resazurin (Nietzki, R. Dietze, A. u. Mäckler, H.) 31.
Reservecellulose, Natur. (Reifs, R.) 165. — stickstofffreie (Schulze, E. u. Steiger, E.) 160.
Reservoirbürette (Schiff, S.) 627; (Stumpf, F.) 1045.
Resorcin, Einw. auf Hühnereiweifs (Andeer, J.) 324.
— farbstoffe (Nietzki, R. u. Mäckler, H.) 800. — Weselsky's (Nietzki, R., Dietze, A. u. Mäckler, H.) 31.
Resorufamin (Nietzki, R. u. Mäckler, H.) 801; (Nietzki, R., Dietze, A. u. Mäckler, H.) 31.
— äthyläther (Nietzki, R., Dietze, A. u. Mäckler, H.) 31.
Respiration d. Pflanzen, Einfl. organischer Säuren (Mangin, L.) 168.
Restenergie, saure, anorganischer Salze (Lachowicz, B.) 574.
Rhäticit (Genth, F. A.) 280.
Rhamnodiasin (Rayman, B. u. Pohl, O.) 317.
Rhamnosecarbons., Reduktion (Fischer, E.) 856.
Rhodamin, Darst. (Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning) 304*.
Rhodan, Best. (Alt, H.) 353.
— alkalien, Nachw. u. Best. eines Cl-Gehaltes (Mann, C.) 614.
— amidozimmts. (Rothschild, F. W.) 905.
— kalium, physiologische Eigenschaften (Florian, L.) 172.
— propylphtalimid (Gabriel, S. u. Lauer, W. E.) 389.
— propylphtalimid (Lauer, W. E.) 899.
— verbb., aromatische (Thurnauer, G.) 758.
— wismut, Krystallform (Muthmann, W.) 81.
Rhodium-kaliumchlorid, Krystallform (Dufet, H.) 374.
— salze, Krystallform (Dufet, H.) 247.
Rhodotilit v. Pajsberg (Scheibe) 291.
Ricin (Stillmark) 592.
Ricinusöl, Verfälschungen (Conroy, M.) 973.
Ridingtonit (Becker, G. F.) 279.
Riebeckit (Le Verrier U.) 872; (Lacroix, A.) 873.
Rindermark (Thümmel, K.) 1008.
Rindfleisch, Verdaulichkeit, Einfl. d. Zubereitung (Herter, E. u. Popoff) 175.
Ringsysteme, sechsgliedrige (Bamberger, E.) 823.
Roburit 501. — Vergiftung (Rofs, J.) 94.
Roccelin (Lepetit, R.) 1036.
Römerit (Mackintosh, J. B.) 336.
Roheisen, Produktionspreis (Lürmann) 1016°.
Rohfaser, Best. (Withers, W. A.) 1032.
Rohglycerin, Unters. (Vizern, M.) 950.
Rohrzucker, krystallisierter, Abscheidung aus d. Maiskorn (Washburn, J. H. u. Tollens, B.) 1036. 1054. — d. Maiskorns (Washburn, J. H. u. Tollens, B.) 549. 1036. — neues Reagens (Mathieu-Plessy, E.) 978. — spezifische Drehung (Andrews, C. W.) 20.
Rohspiritus, Reinigung nach d. Verfahren v. J. Traube u. G. Bodländer (Sell) 781. 983.
Romit (Nicolaysen, C.; Vosmaer, A.) 1039.

L.) 591. — künstliche (Frank, A.) 557; (Blanchard, E.) 984.
Seife, Unters. (Biel, J.) 742.
Seifen, antiseptische (Thomson, J.) 64*. — desinfizierende Wrkg. (Mattei, E.) 129. — auf d. Pariser Weltausstellung (Lunge, G.) 556. — sublimathaltige (Geisler, E.) 919.
— blasen (Breneman, A. A.) 850.
— wurzel, weiße (Flückiger, F. A.) 919.
Sektion Olbernhau-Purschenstein (Hazard, J.) 654.
Sekundärelement, Theorie (Streintz, F.) 69.
Selenchloride, Dampfdichte (Chabrié, C.) 377. 706.
Selenharnstoffe (Baringer, W.) 861.
Selenige Säure, physiologische Wirkung (Chabrié, C. u. Lapicque, L.) 771.
Selenverbb., aromatische (Chabrié, C.) 390.
Sellait (Mallard, E.) 340; (Sella, A.) 610.
Semithiocarbazide (Dixon, A. E.) 677. 904.
Senarmontit (Prendel, R.) 288.
Senföle, Einw. v. Hydroxylamin (Voltmer, L.) 861.
Serum-albumin, Gerinnung durch Hitze (Haycraft u. Duggan) 275.
— globulin, Gerinnung durch Hitze (Haycraft u. Duggan) 275.
Shoyn (Belohoubek, A.) 132.
Siderophyllit (Clarke, F. W.) 60.
Siedepunktserhöhungen, molekulare (Beckmann, E.) 209.
Siedepunktsmethode (Beckmann, E.) 209.
Siemensofen, Modifikation (Schöffel, R.) 224.
Silber, elektrolytische Trennung (Smith, E. F. u. Frankel, L. K.) 878. — Ersatz durch Platin od. Palladium (Perkins, F. P.) 577. — molybdänsaures, Krystallform (Muthmann, W.) 81. — Nachweis in Ggw. v. Blei (Blunt, P.) 297; (Johnstone, A.) 298. — Okklusion v. O (Brauner, B.) 86. — physikalische Eigenschaften (Stas, J. S.) 87. — Trennung u. Best. (Brand, A.) 140.
— ammoniumnitrit, Krystallform (Fock, A.) 210.
— borid (Warren, H. N.) 1051.
— chlorid, geschwärztes (Lea, C.) 87. — Wrkg. d. Lichtes (Hitchcock, R.) 97.
— jodid, Wandern bei Ionen (Lehmann, O.) 71.
— kaliumnitrit, Krystallform (Fock, A.) 210.
— molybdat, Krystallform (Muthmann, W.) 81.
— nitrat, Krystallform (Fock, A.) 210. — Reduktion durch Bittermandelöl (Lenoble, E.) 918. — saure Restenergie (Lachowicz, B.) 574.
— quecksilberelement (Streintz, F.) 204.
— salze, Einw. v. Natriumhyposulfit (Fogh, J.) 852.
— wismutglanz, künstlicher (Schneider, R.) 1074.
Silicium, Best. im Roh- u. Spiegeleisen (Clerc) 192. — Einfl. auf d. Eigenschaften d. Schmiedeeisen (Ledebur, A.) 229; d. Stahls (Hadfield, R. A.) 230.
— bromid, Verb. mit $NH_3$ u. $PH_3$ (Besson) 573.
— chlorid, Verb. mit $NH_3$ u. $PH_3$ (Besson) 573.
— eisenmangan (Mallard, E.) 341.
— fluorid, Verbb. mit $PH_3$ (Besson) 417.
Silikate, Analyse (Hamilton, R.) 135.
Sillimanit (Michel-Lévy, A. u. Termier, P.; Lacroix, A.) 340. 341.
Sirup, schaumiger, Best. d. spez. Gew. (Genieser, A.) 451.
Sismondin (Clarke, F. W.) 60.
Skapolith (Lacroix, A.) 340.
Sodaseen d. oberen San Joaquin Thales in Californien (Hidden, E. W.) 727.
Sodawasser, kupferhaltiges (Goldammer, A.) 435.
Sojabohne, weiße (Goessmann, C. A.) 133.
Solanidin (Perles, M.) 403. — d. Kartoffelkeime (Jorissen, A. u. Grosjean, L.) 1060.
Solanin (Perles, M.) 403.
Solvinpräparate (Kiwull) 603.
Soorpilz (Linossier, G. u. Roux, G.) 46.
Sorbit, Monobenzoë- u. Dibenzoëacetale (Meunier, J.) 798.
Sorghosamen, Zus. (Wiley, H. W.) 222.
Sozojodol (Lübbert, A.) 50. 329.
Sozolith (Polenske, E.) 723.
Spargelkonserve, Gehalt an Schwefels. (Brand, J.) 129.
Speichel, menschlicher (Florain, L.) 172.
— ferment (Schipiloff, C.) 46.
Speisewässer, Analyse (Vignon, L.) 445. — für Dampfkessel (Vignon, L.) 950.
Spektralanalyse, mathematische (Kayser, H.) 206; (Kayser, H., Grünwald, A.) 891.
Spektrumabsorptimeter (Patterson, T. L.) 539.
Spermin (Kobert) 94.
Sperrylith (Wells, H. L.) 337; Krystallform (Penfield, S. L.) 337.
Sphen (Lacroix, A. u. Baret, Ch.) 654.
Spinell (Lacroix, A.) 653.
— gruppe, Zwillingsbildg. (Mügge, O.) 608.
Spiritus, Denaturierung (Hofmann, A. W., Krämer, G. u. Löwenherz, L.) 233. 886; (Lunge, G.) 550. 886. 1036; durch Terpentinöl (Meissel, E.) 988. — Handelssorten (Szilágyi, J.) 499.
— brenner, neuer 1043.
— körper (Borntträger, H.) 781.
Spodumen, Ätzfiguren (Greim, G.) 608.
Sprengelpumpe, neue Form (Rawson, G. G.) 785.
Spreng-gelatine 501. — Fabrikation (Macroberts, G.) 888.
— mittel, Fuvier's 501.
— stoffe (Emmens, S. H.) 503*. — Unters. (Hess, Ph.) 368.

Sputa, Fermentgehalt (Stadelmann) 49.
Stachys tuberifera, Knollen (Simonis, C.; Wagner, J. J.) 870.
Stärke, unverkleisterte, Einw. v. Diastase (Lintner jr. C. J.) 500. — Verdauung (Martin, S. u. Williams, D.) 401.
Stärkemehl, Best. in Getreidearten (v. Milkowski, Z.) 982.
Stahl, Bestimmung kleiner Mengen Al (Stead, J. E.) 293; d. Phosphors (Bormann, K.) 144; (Weissmann, G.) 191; d. S (Cohen, J. B.) 542; (Archbutt, L.) 543. — Einfl. fremder Stoffe (Osmond, F.) 576; eines Si-Gehaltes (Hadfield, R. A.) 230. — Rolle d. Fremdkörper (Osmond, F.) 669.
Stahlkies (Gräff, F. F.) 54.
Stallmistversuche (Heiden, E.) 456°.
Staphylococcus aureus, Verhalten gg. gewöhnliche Seife (Mattei, E.) 129.
— pyogenes, pathogene Eigenschaften (Burschinski, W. P.) 810.
Staurolith v. St.-Etienne (Termier, P.) 341.
Stauungsicterus (Pott, R.) 489.
Stearinsäure, Einw. v. Phosphorsäureanhydrid (Kipping, F. S.) 670. — Nachweis im Wachs (Röttger, H.) 1033.
Steingut, Bedrucken (Martini, L.) 302*.
Steinkohle, Bildg. (Dixon, W. A.) 553.
Steinkohlenteer, leichtest flüchtige Bestandteile (Biehringer, J.) 1037.
Steinmeteorit, neuer (Eakins, L. G.) 346.
Stereochemie stickstoffhaltiger Körper (Behrend, R.) 660; (Willgerodt, C. W.) 662. — v. Verbb. d. Elemente d. Stickstoffgruppe (Willgerodt, C.) 1048.
Stereochemische Entwickelungen (Naumann, A.) 787.
— Studien (Loschmidt, J.) 787.
— mechanische Betrachtungen über ein- u. mehrf. Bindung (Naumann, A.) 663.
Stibiatil (Igelström, L. J.) 653.
Stickoxyd, Bildg. bei d. Verbrennung mit CuO (Klingemann, F.) 291.
Stickstoff, atmosphärischer, Fixation (Breneman; Fawsitt, Ch. A.) 548. — Ausscheidung durch d. Harn, Einfl. v. O-Inhalationen (Krafft) 174; durch d. Schweifs (Argutinsky, P.) 599. — Best. in Chilesalpeter (Förster, O.) 924; Bildung von NO (Klingemann, F.) 291; in Düngemitteln 350; (Aubin u. Quénot) 812; nach Kjeldahl (Niebling, R.) 292; (Argutinsky, P.) 598; bei hygienischen Unterss. (Proskauer, B. u. Zülzer, M.) 142; mit $KMnO_4$ (Wagner, R. L.) 729; nach d. Schlösing'schen Methode (Cochius, F. u. Möller, Th.) 443. — charakteristische Gleichung (Sarrau) 986. — Darst. aus d. Luft (Berthelot) 85. — Fixierung durch d. Ackererden (Berthelot) 774; (Pichard, P.) 772; (Lawes, J. B. u. Gilbert, J. H.) 922. — Nachweis in organischen Substanzen (Donath, E.) 785. — organischer, Best. (Oddy, R. W. u. Cohen, J. B.) 543. — Umsatz, Einfl. v. $Li_2CO_3$ (Gorsky, G.) 608; bei Muskelarbeit (Argutinsky, P.) 598. — Verb. mit Sauerstoff durch Platin (Ilosvay de N. Ilosva, L.) 153.
Stickstoff-dioxyd (Ramsay) 572.
— düngung für Zuckerrübe (Jettmar, J.) 504°.
— haltige Körper, Stereochemie (Behrend, R.) 660; (Willgerodt, C. W.) 662.
— peroxyd (Ramsay, W.) 929.
— tetroxyd (Ramsay, W.) 929. — galvanische Leitungsfähigkeit (Bogussky) 1048. — flüssiges, Leitungsfähigkeit (Boguski, J. J.) 516.
— trioxyd (Ramsay, W.) 929.
— verlust beim Faulen stickstoffhaltiger organischer Substanzen (v. Krause, H.) 1065.
Stilben, Derivv. (Redzko, W.) 533.
Stilbit (Heddle, M. F.) 286; (v. Rath, G.) 611; (Lacroix, A.) 654.
Stoffwechsel, Einfl. d. Massage (Keller) 175; d. O-Inhalationen (Krafft) 174.
— anomalien (Pott, R.) 489.
Stroh, neuer Bestandteil u. Analyse (Hébert, A.) 1020.
Strontian, Trennung vom Baryt (Fresenius, R.) 1012.
Strontianit v. Altahlen (Vrba, C.) 55.
Strontium, Nachweis u. Trennung (Wells, J. S. C. u. Vulte, H. T.) 192.
— chlorat, Zers. beim Erhitzen (Potilitzin, A.) 73.
Strophantin (Gley, E.) 688.
Struvit (Solly, R. H.) 335.
Strychnos nux vomica (Tschirch, A.) 919.
Stylophorin (Selle, F.) 220.
Stylophoron diphyllum, Alkaloide (Selle, F.) 589. — Alkaloide (Selle, F.) 220.
Suberonylalkohol (Markownikoff) 712.
Suberonylen (Markownikoff) 711.
Suberopinaken (Markownikoff) 712.
Suberoxym (Markownikoff) 711.
Sublimatseifen (Geifsler, E.) 919.
Sublimatverbandstoffe (Salzmann, H. u. Wernicke, E.) 436; (Meyer, F.) 437; (Link, A. u. Voswinkel, A.) 972. — Ggw. v. Bors. (Salzmann, H.) 919. — Nachweis u. Best. des Hg. (Guillot) 1079.
Substitutionsvorgänge, Abhängigkeit v. d. Atom- u. Molekulargröfse d. Substituenten (Kehrmann, F.) 518.
Succinendiamidoxim (Sembritzki, F.) 267.
Succinenylamidoxim, Krystallform (Fock, A.) 252.
Succinylchlorid, Konst. (Emery, W. O.) 255.
Succinylobernsteinsäureäthylester, Krystallform, Diimid (Muthmann, W.) 247.
Sudan, Schädlichkeit (Weyl, Th.) 92.
Süfsmais, amerikanischer (Washburn, J. H. u. Tollens, B.) 549.

Sulfate d. Magnesiumreihe (Wyrouboff, G.) 375.
Sulfine (Patein, G.) 639.
Sulfo-carbodiphenylin (Reuland, J.) 36.
— cyan, s. Rhodan.
— halit (Hidden, W. E. u. Mackintosh, J. B.) 337.
— phenylazotetrahydronaphtol (Bamberger, E. u. Bordt, F.) 482.
— säurecyamide (Hebenstreit, P.) 478.
— säuren d. Naphtalin (Wagner, J.) 195.
— uranat als Reagens für Alkaloide (Brociner, A. L.) 299.
— verbb. (Otto, R.) 105.
Sulfonal (Obenaus) 487. — Identitätsreaktion (Wefers-Bettink, H.) 353.
Sulfon-carbonss., Analogien mit Ketonss. (Rössing, A.) 935.
— ketone, Bildungsweisen (Otto, R. u. Rössing, A.) 760.
Superphosphat, Fabrikation (F. J.) 227.
— gips (Cohn, W.) 221; (Meyer, Th.) 492.
Symplesit v. Pisek (Vrba, C.) 338.
Syzygium Jambolana (Wetzke, Th.) 440.

Tabak, Best. d. Nicotins (Popovici, M.) 361. — persischer, physiologische und therapeutische Wrkg (Robinson) 91.
— — Einw. auf Holzsubstanz (Ihl, A.) 446.
Tachhydrit (Ochsenius, C.) 610.
Talg, Analyse (Muter, J. u. de Koningk, L.) 744. — Verfälschungen (Van Hamel-Roos, P. F.) 606.
Tannin im indischen u. Ceylonthee (Hooper, D.) 413. — maſsanalytische Best. (Guenez, E.) 816. — neue Reaktion (Böttinger, C.) 979. — Oxydation (Böttinger, C.) 1056. — volumetrische Best. in Weinen (Roos, L., Cusson u. Giraud) 497.
— glycerid (Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.) 951*.
— glykosid (Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.) 951*.
— verbb., neue, Darst. für Druckereizwecke (Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.) 951*.
Tantalit v. Pisek (Vrba, C.) 337.
Tarnowitzit (Traube, H.) 55.
Tautomere Verbb., Konstitutionsbest. (Goldschmidt, H. u. Meiſsler, A.) 579.
Taxin (Hilger, A. u. Brande, F.) 680.
Teerfarben, Schädlichkeit (Weyl, Th.) 92.
Tellur, Best. u. Trennung (Donath, E.) 876.
Temperaturen, charakteristische (Natanson, L.) 307.
Tengerit v. Llano County (Hidden, W. E. u. Mackintosh, J. B.) 283.
Tephrowillemit (König, G. A.) 387.
Terpen, rechtsdrehendes, aus russischem Terpentinöl (Stschukarew, A.) 428.
Terpentinöl als Branntweindenaturierungsmittel (Meissl, E.) 983. — französisches, Fälschung (Aignan, A.) 221. — Nachweis u. Best. v. Petroleum (Burton, W. M.) 882.
Terpenylsäure (Fittig, R.) 636.
— äthylester (Fittig, R. u. Levy, S.) 671.
Terpinderivv., Reduktion (Stschukarew, A.) 429.
Tetanusbacillus (Kitasato, S.) 432.
Tetra-äthyl-benzidindiphtals. (Schiff, H. u. Vanni, A.) 941.
— — rosamin (Heumann, K. u. Rey, H.) 31.
— — tetroxybenzol (Nietzki, R. u. Rechberg, F.) 1022.
— anilidonaphtalin (Fischer, O. u. Hepp, E.) 998.
— bromdiacetyl, symmetrisches (Keller, H. F.) 382.
— acetyldiamidochlorhydrochinon (Kehr-F. u. Tiesler, W.) 116.
— chlor-aceton, symmetrisches (Levy, S. u. Curchod, A.) 19.
— — benzol (Hugounenq, L.) 27.
— — bromaceton (Zincke, Th. u. Kegel, O.) 530.
— — diacetyl, Einw. v. Ammoniak u. Äthylendiamin (Levy, S.) 15.
— — — glyoxyls. (Hantzsch, A.) 23.
— — dibromaceton (Hantzsch, A.) 23.
— — diketohydronaphtalin (Zincke, Th. u. Cooksey, Th.) 534. 535; (Claus, A.) 802.
— — dioxynaphtalin (Clausius, A.) 716.
— methylphtalid (Zincke, Th. u. Cooksey, Th.) 535.
— — oxyisobutters. (Levy, S. u. Curchod, A.) 19.
— diketopentamethylenoxycarbons. (Hantzsch, A.) 23.
— hydro-benzylamine (Übers.) 5.
— — dicumarin (Dyson, G.) 526.
— — dicumars. (Dyson, G.) 526.
— — naphtalincarbons. (Übers.) 6.
— — naphtochinon (Bamberger, E. u. Lengfeld, F.) 1026.
— — naphtohydrochinon (Bamberger, E. u. Lengfeld, F.) 1026.
— — naphtol (Bamberger, E. u. Lodter, W.) 481; (Bamberger, E. u. Bordt, F.) 482; (Bamberger, E. u. Kitschelt, M.) 864; (Bamberger, E. u. Lengfeld, F.) 1026.
— — — äthyläther (Bamberger, E. u. Bordt, F.) 482.
— — naphtylamin, alicyclisches u. aromatisches (Bamberger, E. u. Kitschelt, M.) 864.
— — naphtylendiamin (Bamberger, E.) 589.
— methyl-äthylen, Einw. v. Chlor (Cupotsky, A. u. Marinca, N.) 519.
— — amidophenyldisulfid (Leuckart, R.) 760.
— — bernsteins. (Auwers, K. u. Meyer, V.) 16. 467. 581.

Tetra-äthyl-dihydropyridin, Einw. v. Methyljodid (Anderlini, F.) 968.
— — diphenylin (Reuland, J.) 36.
— — hexaphenyläthyläther (Willgerodt, C. u. Schiff, S.) 1052.
— — pyridin (Dürkopf, E. u. Göttsch, H.) 1001.
— — rosamin (Heumann, K. u. Rey, H.) 30.
Tetramethylentetracarbons. (Guthzeit, M.) 711.
— naphtylharnstoff (Kühn, R. u. Landau, N.) 764.
— phenylamidodimethylenphenylendiamin (Moore, J.) 263.
— tolylamidodimethylenphenylendiamin (More, J.) 263.
Tetrilendicarbonss. (Markownikow, W. W.) 424.
Textilfasern, thermische Unterss. (Vignon, L.) 988.
Thallium, neue Verbb. (Wyrouboff, G.) 575. — Trennung und Best. (Brand, A.) 140.
— carbonat (Wyrouboff, G.) 575.
Thee, Fälschung in China (Riche) 414; (Collin, E.) 491. — Kultur u. Fälschungen (Lubelski) 413. — Tanningehalt (Hooper, D.) 413.
Thenardit aus d. Thale d. Verde Flusses (Blake, W. P.) 335.
Thermochemie, Anwendung (Colson, A.) 41; (Colson, A.) 646.
Thermometer zur Best. des Erstarrungspunktes d. Fette (Terreil, A.) 639.
— ablesungen, Korrektion (Rimbach, E.) 148.
Thermostat, elektrischer (Taylor, W. F. u. Co.) 623.
Thiacetessigester (Michaelis, A. u. Philips, B.) 675. — Einw. auf Phenylhydrazin (Buchka, K. u. Sprague, Ch.) 903.
Thio-äthyläther (Leuckart, R.) 759.
— — cumarin (Aldringen, F.) 120.
— aldehyde (Baumann, E.; Baumann, E. u. Camps, R.) 388.
— benzamid (Gabriel, S. u. Heymann, Ph.) 468.
— benztoluidid (Stieglitz, J.) 271.
— brenzcatechin (Leuckart, R.) 759.
— carbamide (Werner, E. A.) 715. 905.
— carbamido-cumenol (Jacobson, P. und Schenke, V.) 265.
— — kresol (Jacobson, P. u. Schenke, V.) 265.
— — naphtol (Jacobson, P. u. Schenke, V.) 266.
— — phenanthrol (Jacobson, P. u. Schenke, V.) 266.
— carbodiamidoresorcin (Jacobson, P. u. Schenke, V.) 265.
— cumarine, Verhalten gegen Hydroxylamin u. Phenylhydrazin (Aldringen, F.) 119.
Thio-diäthylanilin (Michaelis, A. u. Godchaux, E.) 677.
— dimethylanilin (Michaelis, A. u. Godchaux, E.) 677.
— flavin (Scheurer, A.) 550.
— harnstoff, Derivv. (Hector, C. S.) 644.
— harnstoffe, neue (Hecht, O.) 584.
— hydrochinon (Leuckart, R.) 759.
— — monoacetylester (Leuckart, R.) 759.
— isopropylcumarin (Aldringen, F.) 120.
— metakresol (Leuckart, R.) 759.
— methylcumarin (Aldringen, F.) 119.
— naphtolsulfos. (Leuckart, R.) 760. — Darst. (Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation) 701*.
— nylphenylhydrazon (Michaelis, A. und Ruhl, J.) 677.
— phenol (Leuckart, R.) 759.
— phenylmethylpyrazolon (Buchka, K. u. Sprague, Ch.) 903.
— resorcin, Vergiftung (Amon, H.) 95.
— schwefelsaure Salze (Fock, A. u. Klüss, K.) 246. 664. — Krystallform (Fock, A. u. Klüss, K.) 211.
— toluidin, Konst. (Purgotti, A.) 995.
— umbelliferonmethyläther (Aldringen, F.) 120.
— uramidozimmts. (Rothschild, F. W.) 905.
— xylenol (Leuckart, R.) 759.
Thionyltolylhydrazin (Michaelis, A. und Ruhl, J.) 677.
Thiophen als Lösungsmittel für Kautschuk 389.
— aldehyd (Hantzsch, A.) 22. — Derivv. im tierischen Stoffwechsel (Levy, H.) 1070.
Thiuramsulfür (Bamberger, E. u. Lengfeld, F.) 1028.
Thomas-flußeisen, deutsches (Mehrtens) 1016°.
— schlacke, Wert d. Phosphors. (Güntz, E.) 771.
— schlackenmehl, Einfl. d. Feinheitsgrades auf d. Wirkungswert der Gerste (Ulbricht) 772.
Thone, chinesische (Vogt, G.) 451. — zinkführende, v. Südwestmissouri (Seamon, W. H.) 342.
Thonerde, Best. in Mehl (Young, W. C.) 1014; in Phosphaten 349; (Glaser, E.) 296; (Stutzer, A.) 351; (Jones, R.) 730. — Fällung mit Ammoniak (Lunge, G.) 295.
Thonwaren, Einw. d. S-Gehaltes d. Kohlen 983.
Thorit (Nordenskjöld, A. E.) 611.
Thorium-mineralien v. Llano County (Hidden, W. E. u. Mackintosh, J. B.) 281.
— sulfat (Roozeboom, H. W. B.) 990.
Thorogummit v. Llano County (Hidden. W. E. u. Mackintosh, J. B.) 282.
Thrombose (Löwit, M.) 913.
Thymochinon (Kehrmann, F.) 259.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY

Thymol, Jodverbb. (Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.) 368*.
— derivv., Konst. (Mazzara, G.) 1021.
Tiefseethon (Ochsenius, C.) 832.
Tierkohle, Verfälschungen (Van Hamel-Roos, P. F.) 606.
Tieröl, Einw. auf Lignin (Ihl, A.) 446.
Tiglins., Derivv. (Melikoff, P. u. Petrenko-Kritschenko, P.) 854.
Tiliacin (Latschinow, P. A.) 429.
Tintenflecke, Entfernung (Stockmeier) 848.
Titan, Trennung v. Zinn (Haas, H.) 782; u. Best. (Hilger, A. u. Haas, H.) 669.
Titanit, Zwillinge (Mügge, O.) 693.
Tolan, Chlorverbb. (Eiloart, A.) 1059. — Einw. v. Chlor (Redzko, W.) 533.
Tolidindisazosalicyls., Schädlichkeit (Weyl, Th.) 93.
Tollwut (Anrep, W.) 93.
Tolubenzyl-acetamid (Kröber, Th.) 988.
— — amin (Kröber, Th.) 988. — Derivv. (Kröber, Th.) 988.
— chinoyltetroxim (Goldschmidt, H.) 268.
Toluidin, Einw. v. Brom u. Schwefels. (Hafner, R.) 30. — Einw. v. Methylenchlorid (Grünhagen, H.) 966. — geschwefeltes (Farbenfabriken vorm. Bayer & Co.) 782*.
— sulfos., Krystallform (v. Zepharovich, V.) 249; (Weibull, M.) 252.
Toluidobenzoës. (Schöpff, M.) 259.
Tolunitril (Kröber, Th.) 988.
Toluol, Einw. v. Bleioxyd (Vincent, C.) 994. — Molekularvolum (Sakurai, J.) 426.
— monosulfonverbb. (Weibull, M.) 249.
— sulfonamid, Krystallform (Weibull, M.) 250.
— sulfosaure Salze, Krystallform (Weibull, M.) 250.
— thiosulfosaure Salze, Krystallform (Weibull, M.) 252.
Toluphenanthrazin (Hartmann, A.) 966.
Toluyl-chlorisochinolin (Heilmann, E.) 28.
— isocyanat (Heilmann, E.) 27.
— säureanilid (Leuckart, R.) 904.
— säuretoluid (Leuckart, R.) 905.
Toluylen-amidinbenzenylcarbons. (Bistrzycki, A.) 965.
— diamin (Hartmann, A.) 966.
— harnstoff (Hartmann, A.) 966.
— hydratdicarbons. (Ephraim, J.) 906.
— isochinolin (Heilmann, E. 28.
— benzyloxylthioharnstoff (Voltmer, L.) 862.
— carbaminsäurephenylester (Eckenroth, H. u. Rückel, J.) 764.
— cyanamid (Voltmer, L.) 862.
— diamidooiazthiol (Hector, D. S.) 644.
— diphenylpyrrol (Paal, C. u. Braikoff, N. P.) 217.
— — carbons. (Paal, C. u. Braikoff, N. P.) 217.
Toluylen-disulfid (Leuckart, R.) 759.
— hydroxylthioharnstoff (Voltmer, L.) 862.
— ketonaldehyd (Claus, A.) 937.
— methylpropylenthioharnstoff (Prager, B.) 85.
— phenyl-ketonoxim (Auwers, K.) 587.
— — semithiocarbazid (Dixon, A. E.) 677.
— propylenthioharnstoff (Prager, B.) 85.
— rhodanid (Thurnauer, G.) 758.
— rosindulin (Fischer, O. u. Hepp, E.) 997.
— sulfoessigs. (Rössing, A.) 936.
— sulfopropions. (Otto, R.) 106.
— tolyldichlordiacipiazin (Abenius, P. W.) 892.
Tolylenbromid, Krystallform (Muthmann, W.) 12.
Tonverfahren mit Palladium (Perkins, F. P.) 1087.
Topas, sächsischer (Cesaro, G.) 341.
— aus Südwestafrika (Hintze, C.) 56.
Toxalbumine (Brieger, L. u. Fränkel, C.) 808.
Trappe des Newark Schichtensystems (Darton, N. H.) 61.
Trappvorkommnisse d. Umgegend v. East Haven u. Branford (Hovey, E. O.) 61.
Trauben, Gehalt an stickstoffhaltigen Substanzen (Mach, E. u. Portele, K.) 236.
— zucker, Best. nach d. gewichtsanalytischen Methode mit Fehling'scher Lsg. (Wein, E.) 980. — Nachweis durch Safranin (Crismer) 299. — neues Reagens (Mathieu-Plessy, E.) 978. — Synthese (Fischer, E.) 757. — Verhalten zu d. Eiweifskörpern d. Blutes (Schenck, F.) 598.
Tri-äthylbenzylammonium (Le Bel, J. A.) 762.
— amidodinitrobenzol (Palmer, A. W. u. Jackson, C. L.) 118.
— anilidonaphtalin (Fischer, O. u. Hepp, E.) 998.
— azinderivv., Bildg. (Meldola, R.) 904. 1024.
— benzylamin (Leuckart, R.) 902.
— brom-carballyls. (Guinochet, E.) 639.
— — dinitrobenzol, Ein. v. Natriumacetessigester (Jackson, C. L. u. Moore, G. D.) 935.
— brom-isosafrol (Ciamician, G. u. Silber, P.) 1024.
— — phenol, Einw. v. $H_2SO_4$ (Georgesco) 643.
— — propionsäurealdehyd (Niemilowicz, L.) 933.
— — pseudocumol (Konawoloff, M. J.) 585.
— — trichloraceton (Hantzsch, A.) 23.
— carballyl-amid (Emery, W. O.) 17.
— — anilid (W. O.) 17.
— — chlorid (Emery, W. O.) 17.
— — säure (Emery, W. O.) 17. — alkylsubstituierte, Darst. (Bischoff, C. A. u. v. Kuhlberg, A.) 755.

Tri-carbanilidooxyhydrazobenzol (Goldschmidt, H. u. Rosell, Y.) 714.
— chlor-acrylbenzoës. (Zincke, Th. u. Cooksey, Th.) 584. 585.
— — aldehydphenyldimethylpyrazolon (Reuter, L.) 649. 917.
— — diacetylglyoxyls. (Hantzsch, A.) 23.
— — diketopentamethylenoxycarbons. (Hantzsch, A.) 23.
— — essigsäure zum Nachweis v. Eiweifs (Boymond) 356.
— — methylparakons. (Miller, H. E.) 386.
— — naphtalin (Cleve, P. T.) 863.
— — propylenoxycarbons. (Levy, S.) 15.
— — triketopentamethylen (Hantzsch, A.) 23.
— chophytie (v. Schlen) 409.
— ketonsäureäther (Paal, C. u. Hoermann, A.) 273.
— mesinsäure-triäthylester, Krystallform (Wyrouboff, G.) 876.
— — trimethyläther, Wärmewert (Stohmann, F., Kleber, C. und Langbein, H.) 80.
— methyl-äthylidenmilchs. (Glücksmann, C.) 104.
— — ammoniumhydroxyd, Abkömmlinge (Partheil, A.) 756.
— — anthracen (Elbs, K.) 483.
— — anthrachinon (Elbs, K.) 483.
— — anthracylen (Elbs, K.) 483.
— — bernsteins. (Bischoff, C. A. u. Mintz, N.) 753.
— — brenztraubens. (Glücksmann, C.) 104.
— — glutars. (Auwers, K. u. Meyer, V.) 467. 581.
— — phenyl-acetamid (Claus, A.) 1058.
— — — rosindulin (Fischer, O. u. Hepp, E.) 998.
— — sulfin (Patein, G.) 689.
— methylen, Einw. v. Chlor (Gustavson, G. G.) 521. — Verflüssigung (Moltschanovsky, N.) 520.
— — diamin, Derivv. (Goldenring, A.) 993.
— — dicarbons. (Buchner, E.) 756.
— — mercaptan (Hagelberg, L.) 934.
— — phenyl-diamin (Goldenring, A.) 993.
— — — disulfoharnstoff (Goldenring, A.) 993.
— — — sulfoharnstoff (Goldenring, A.) 993.
— — pseudothioharnstoff (Lauer, W. E.) 899.
— — rhodanid (Hagelberg, L.) 934.
— — selen-cyanid (Hagelberg, L.) 935.
— — — harnstoff (Baringer, W.) 861.
— — sulfos. (Hagelberg, L.) 934.
— — tetracarbons. (Guthzeit, M.) 710.
— — thioharnstoff (Gabriel, S. u. Lauer, W. E.) 889.
— — trisulfon (Baumann, E. u. Camps, R.) 388.
Tri-nitro-azobenzole (Klinger, H. u. Zuurdeeg, J.) 530.
— — azoxybenzole (Klinger, H. u. Zuurdeeg, J.) 530. — Krystallform (Jensen, E.) 215.
— oxytrinaphtyläthan (Übers.) 4.
— phendioxazin (Seidel, P.) 478.
— phenyl-crotonlakton (Japp, F. R. u. Klingemann, F.) 19.
— — methanfarbstoffe, beizenfärbende (Geigy, J. R. & Co.) 558*.
— thio-aceton (Baumann, E.) 388.
— — formaldehyd (Baumann, E.) 388.
— toluidonapthalin (Fischer, O. u. Hepp, E.) 998.
— tolylbenzol (Claus, A.) 937.
Trinkwasser, Best d. Nitrate (Rideal, S.) 144. — Unters. (Petruschky, J.) 433.
Trockenelement, galvanisches (Bender, E.) 867*.
Trockensubstanz, Best. (Knöfler) 202.
Trona (v. Zepharovich, V.) 611.
Tropäolin 000, Schädlichkeit (Weyl, Th.) 93.
Tropasäure, optisch aktive (Ladenburg, A. u. Hundt, Ch.) 1055.
Trüffel, chemische Unters. (Chatin, A.) 768. 769.
Truxen (Liebermann, C. u. Bergami, O.) 588.
Truxillsäure (Liebermann, C. u. Bergami, O.) 588.
Truxonderivv. Liebermann, C. u. Bergami, O.) 588.
Trypsin, Einw. auf Leguminosensamen (Maxwell, W.) 400.
Tuberkelbacillus, Nachweis (Bliesener) 684. — Vorkommen unter d. Oberhaut der Phthisiker (Mattei, E.) 129.
Tuberkulöse Kühe, Infektiosität d. Milch (Hirschberger) 689.
— Tiere, Infektiosität d. Fleisches (Steinheil, F.) 688.
— Gift, Einfl. d. Verdünnung auf d. Wirksamkeit (Bollinger) 689.
Türkischrotöl (Lochtin, P.) 846. — Best. d. Fettss. (Guthrie, F.) 447.
Tunicin, Verbrennungswärme (Berthelot u. André) 1018.
Turbine (Stutzer, A.) 1042. — Rabe'sche, neue Anw. (Sauer, E.) 208.
Turmaline v. Schüttenhofen (Scharizer, R.) 52.
Turnerit (Miers, H. A.) 288.
Typhusbacillen, falsche (Cassedebat) 1008. — Indolreaktion (Kitasato, S.) 482. — Lebensfähigkeit i. Fäkalmassen (Schmitz, L.) 809. — Nachweis (Holz, M.) 685. — Verhalten gg. gewöhnliche Seife (Mattei, E.) 129. — Verhalten in typhösen Dejektionen (Karlinski, J.) 48. — Differenzierung (Petruschky, J.) 433.
Typhusgift (Edson, C.) 690.
Tyrosin, Bildungs- u. Verbrennungswärme (Berthelot u. André) 986.

Überchlorsaure Salze, Zers. beim Erhitzen (Potilitzin, A.) 72.
Übersichten 1. 65. 145. 193. 241.
Überzug, goldfarbener, Darst. (Dittrich, J.) 301*.
Ultramarin, Geschichte d. Entdeckg. (Lunge, G.) 367.
Umbelliferon (Aldringen, F.) 120.
Umwandlungstemperaturen (Meyerhoffer, W.) 206.
Universalbrenner (Stutzer, A.) 1042.
Unter-phosphorige Säure, Oxydation durch H-haltiges Palladium (Engel, R.) 929.
— salpeters. (Ramsay, W.) 929.
— salpetrige Säure, Leitungswiderstand (Boguski, J. J.) 71.
— schweflige Säure, Nachweis im Menschenharn (Presch, W.) 405.
Ural, physiologische u. therapeutische Wrkg. (Poppi) 408.
Uramidozimmts. (Rothschild, F. W.) 905.
Uraninit (Hillebrand, W. F.) 336.
Uranylchromat, Doppelsalze (Formánek, J.) 852.
Urari (Flückiger, F. A.) 650.
Urethan, Vorkommen im alkoholischen Extrakt d. normalen Harns (Jaffé, M.) 832.
Urobilin, Ursprung in d. Organismus (Mac Munn) 400.
Urohämatoporphyrin, Ursprung in d. Organismus (MacMunn) 400.
Valeraldehyd, Kondensation mit Bernsteins. (Schneegans, A.) 422; mit Brenzweins. (Feist, F.) 422.
Valerolakton (Fränkel, J.) 386; (Rasch, H.) 672.
Valerylphenol (Nencki, M.) 586.
Vanadin im Ätzkali (Smith, E. F.) 380. — Best. (Holverscheit, R.) 977.
Vanadins., Trennung v. Phosphors. (Holverscheit, R.) 977; v. Wolframs. (Friedheim, C.) 733.
Venenblut, Gehalt an Trockensubstanz u. Fett (Röhmann, F. u. Mühsam, J.) 398.
Verascheu d. Zuckerproben (Courtonne) 199. — vegetabilischer Substanzen (Lechartier, G.) 298. 734.
Veratrin, Einfl. auf d. quergestreifte Muskulatur (Overend, W.) 404.
Verbandstoffe, antiseptische (Lister) 94; sublimathaltige (Geisler, E.) 919; u. Borsäurehaltige (Salzmann, H.) 919.
Verbrennung, langsame (Traube, M.) 81.
— wärme d. N-haltigen Verbb. d. tierischen Körpers (Berthelot u. André) 1017.
— einiger organischer Isomeren (Ossipoff, J.) 954.
Verdauung, natürl. u. künstl. (Lea, A. S.) 1069.
— fermente (Schipiloff, C.) 46. 913.
— versa. über Proteïnstoffe (Stutzer, A.) 176.
Verdünnungstabellen (Herz, F. J.) 439.
Verfälschung, s. Fälschung.
Vergiftung durch Chlorate (v. Limbeck, R.) 915; durch Nitrobenzol (Reynolds, S.) 94; durch Nitrokörper (Röhl, M.) 915; durch Roburit (Ross, J.) 94; durch Salze (Beyerlein) 915; mit Thioresorcin (Amon, H.) 95; durch Wassergas (Stevenson) 915; v. Pferden durch Leinsamenmehl (Regensbogen) 189.
Vergleichsanalysen, Fehlerquellen (Mackintosh, J. B.) 350.
Vermikulite (Clarke, F. W.) 60.
Verwandtschaftslehre, Geschichte (Schützenberger, L.) 374.
Verzuckerung, Best. (Fernbach, A.) 429.
Vesuvian v. Piz Longhin (Rammelsberg, C.) 609.
Vibrio Metschnikoff (Pfeiffer, R.) 330.
Vinyl-aminpikrat, Krystallform (Fock, A.) 252.
— bromid, Einw. v. Natrium (Engel, R.) 420.
Vitellin, Gerinnung durch Hitze (Haycraft u. Duggan) 275. — Verbrennungswärme (Berthelot u. André) 1017.
Volume, charakteristische (Natanson, L.) 307.
Vorlesungsverss. (Breneman, A. A.) 849.
Vulkanische Bildgg. Campaniens (Sacchi, A.) 656.
Vulpinsäure, Krystallform (Muthmann, W.) 12; (Ramsay, W.) 13.

Wachholderbranntwein) Unters (Depaire) 605.
Wachs, Prüfung (Röttger, H.) 1033.
Wärme, tierische (Berthelot u. Petit, P.) 79; (Berthelot) 170.
Wässer, erweichte, Härterwerden (Neugebauer, E. L.) 613. — Härterwerden (Neugebauer, E. L.) 811. — S. Wasser, Mineralwasser, etc.
Wald, Einfl. auf d. Bodenfeuchtigkeit (Ebermayer, E.) 456°.
Wallfischleim (Culman, Ch.) 848.
Warrenit (Eakins, L. G.) 279.
Waschflasche, neue (Raikow, P. N.) 629.
Wasser, Analyse (Vernon, H. M.) 138. — d. Badehausbrunnens zu Arad (Jolles, M. u. A.) 683. — gebundenes, Konst. (Müller-Erzbach, W.) 306. — gravimetrische Zus. (Dittmar, W.) 569. 570. — Nachweis v. Blei (Harvey, S.) 836. — v. Taltal (Darapsky, L. 727. — Unterss. (Van Itallie, L.) 138; (Kassner, G.) 409; für Brauereizwecke (Hansen, E. Ch.) 452. — wohlschmeckendes, Darst. durch Destillation (Löwe, O.) 951*. — Zers. organischer Substanz (Powers, M.) 614. — Zusammendrückbarkeit (Pagliani, St.) 456°. — S. Wässer.
— badregulator (Easterfield, T. H.) 8.

Wasser-dämpfe, Spannkraft im gesättigten Zustande (Krajevič, K. D.) 305.
— gas (Saillard) 501. — in Amerika (Trewby, G. C.) 554. — Odorisierung (Lewkowitsch, J.) 1034. — Vergiftung (Stevenson) 915.
— gehalt, Best. (Knöfler) 202.
Wasserstoff, Atomgewicht (Dittmar, W.) 569. — reiner, Darst. (Habermann, J.) 86.
— superoxyd (Kingzett, C. T.) 574. — Anw. zum Bleichen (Lunge, G.) 367. — Bildg. aus Ae. (Dunstan, W. R. u. Dymond, T. S.) 1050. — Bleichen (Koller, Th.) 240. — Darst. (Traube) 64*. — Einw. auf CdO, ZnO u. MgO (Kurilow, W.) 420; auf Infusorien (Paneth, J.) 157; auf d. Oxyde d. Mn (Gorgeu, A.) 1018. — neue Reaktion (Gawalowski, A.) 730; (Denigès, G.) 1029.
Wasser-treibrad (Stutzer), A. 1042.
— trinken, Einfl. auf d. Ausscheidung d. Harns. (Schöndorff, B.) 597.
— versorgung (Dornblüth, F.) 868.
Wei, lange (Weigmann, H.) 431.
Wein, Ammoniakgehalt (Amthor, C.) 237. — Best. d. Bernsteins. (Tony-Garcin) 842; d. Chloride (Roos, L.) 924; d. Extraktes (László, E.) 839; d. Glycerins (Friedeberg, O.) 838; d. Tannins (Roos, L., Cusson u. Giraud) 497. — Gipsen (Zechini u. Silva) 782. — Nachweis gesundheitsschädlicher, mineralischer Verunreinigungen (Liebermann, L.) 1083. — Versüfsung durch Saccharin (Rösler, L.) 130. — Analyse (Bourcart, R. u. Mieg, E.) 546.
Weine Mährens (Lafar, F.) 235. — aus trockenen Trauben (Cazeneuve, P. u. Ducher, L.) 983.
Wein-essig, Verfälschung (Held, A.) 1073.
— hefe, ellipsoidische (Rommier, A.) 808.
— säure, Best. (Gans, R.) 359; (Tóth, J.) 446; (Wolfmann, J.) 545; in Rohprodd. d. Weinsäurefabriken (Telbisz, J.) 742. — Drehungsvermögen (Neumann-Wender) 673. — Verdrängung durch Kohlens. (Goldammer) 467.
— — äthyläther, Verhalten gg. Natrium- u. Kaliumäthylat (Mulder, E.) 467.
— stein, Best. (Gans, R.) 359.
Weifsbierreinzuchthefe (Heinzelmann, G.) 1036.
Weifsblech, Entzinnung (Lunge, G.) 367.
— abfälle, Entzinnung (Carez, E.) 64*.
Weizenmalz, Unters. (Windisch, W.) 845.
Weldonschlamm, Titrieren (Mac Kellar, W. G.) 297.
Weltausstellung, Pariser (Lunge, G.) 226.
Wernerit (Lacroix, A.) 840. 653; (Jannettaz, E.) 342.
— gesteine (Lacroix, A.) 874.
Wimperhaare d. Mikroorganismen, Färben (Löffler, F.) 140.
Wintergrünöl (Trimble, H. u. Schröter, H.) 396.
Wismut, Atomgewicht (Classen, A.) 853.
— kaliumjodid (Astre, L.) 796.
— rhodanid, Krystallform (Muthmann, W.) 81.
Wolfram, Analyse (Ziegler, A.) 852.
— metallisches, Bestandteile (Ziegler, A.) 98.
— säure, Trennung v. Vanadins. (Friedheim, C.) 733.
— stahl, Analyse (Ziegler, A.) 852. — Bestandteile, (Ziegler, A.) 98.
Wollastonit v. Aulus (Lacroix, A.) 654.
Wolle, Verbrennungswärme (Berthelot u. André) 1018.
Wollfett (Langbeck, H. W.) 1087. — neutrales (Norddeutsche Wollkämmerei u. Kammgarnspinnerei u. Feuerlein, C.) 867*.
Wollschwarz, Schädlichkeit (Weyl, Th.) 93.
Wollschweifs, Verwertung (Borchers) 557.
Woorara (Flückiger, F. A.) 650.
Wourali (Flückiger, F. A.) 650.
Würze, Behandlung mittels d. Zentrifuge (Jörgensen, A.) 844. — Sterilisierung in d. Braupfanne (Morris, G. H.) 844. — Vergärung mittels einer Hefe (Velten, E.) 238.
Wulfenit v. Sing Sing (Dana, J. D.) 652.
Wurzilith (Blake, W. P.) 652.
Wurzelknöllchen d. Leguminosen (Ward, H. M.) 539.

Xanthogensäuretolylester (Leuckart, R.) 759.
Xanthon (Gräbe, C.) 36; (Arbenz, C.) 860.
Xenotim v. Pisek (Vrba, C.) 338.
Xylalphtalid (Heilmann, E.) 27.
Xylalphtalimidin (Heilmann, E.) 27.
Xylidin (Pflug, L.) 473.
Xylochinon (Pflug, L.) 473. — Krystallform (Muthmann, W.) 12.
— dioxim (Pflug, L.) 474.
Xylol, Krystallform (Muthmann, W.) 12. — Molekularvolum (Sakurai, J.) 426.
— dibromid, Krystallform (Muthmann, W.) 12.
Xylose (Allen, E. W. u. Tollens, B.) 469. — Drehung (Parcus, E. u. Tollens, B.) 1055.
Xylyl-chlormalonsäurediäthylester (Poppe, O.) 471.
— diamidooiazthiol (Hector, D. S.) 644.
— diphenylpyrrol (Paal, C. u. Braikoff, N. P.) 217.
— — carbons. (Paal, C. u. Braikoff, N. P.) 217.
— essigs. (Poppe, O.) 471.
— glykols. (Poppe, O.) 472.
— glyoxyls. (Claus, A.) 937. 1056.
— malon-aminsäureäthylester (Poppe, O.) 471.
— — anilid (Poppe, O.) 471.

# Verzeichnis der Abbildungen.


1. Sänkcylinder (A. Gawalowski) 6.
2. App. zur Best. der DD. bei geringem Druck (J. F. Eykman) 7.
3. Wasserbadregulator (T. H. Easterfield) 8.
4. App. zur fraktion. Dest. im Vakuum (H. Gautier) 9.
5. Extraktionsapp. (F. Konther) 9.
6 u. 7. Wanne für Hofmann's DD.-App. (T. H. Easterfield) 11.
8—14. App. zur technischen Gasanalyse (W. Thörner) 136 u. 137.
15—17. Gasbrenner (M. Gröger) 148.
18. Luftbad (M. A. Adams) 149.
20 u. 21. App. zur Kontrolle d. Generatoröfen (W. Thörner) 197.
22. Muffelofen zum Veraschen der Zuckerproben (Courtonne) 199.
23. App. zur Darst. von $SO_3$ und $H_2SO_4$ (F. C. G. Müller) 200.
24. App. zur Unterbrechung der Abdampfung (F. E. Ray) 202.
25. App. zur Best. des Wassergehalts von Holzstoff (Knöfler) 202.
26. Anwendung der Rabe'schen Turbine (E. Sauer) 203.
27 u. 28. Elektrolyse v. Salzlsgg. (O. Lehmann) 204.
29 u. 30. App. zur kryoskopischen Molekulargewichtsbest. (J. F. Eykman) 206.
31 u. 32. Best. des Molekulargewichts aus Dampfdruckerniedrigungen (E. Beckmann) 208 u. 209.
33. App. zur ununterbrochenen Best. des spez. Gew. von Fll. (J. V. v. Divis) 245.
34. Instrument zur Best. des spez. Gew. v. Fll. u. Gasen (A. Eichhorn) 245.
35. Schwefelwasserstoffapp. (J. Habermann) 245.
36 u. 37. Energie an der freien Oberfläche von Fll. (W. Spring) 305.
38—40. Nitrometer zur Wertbest. d. Chlorkalks (G. Lunge) 364.
41. Kohlenwasserstoffofen (G. E. R. Ellis) 370.
42. App. zur Elektrolyse von Fettsäuren (N. A. Bunge) 382.
43. Hefereinzuchtapp. (P. Lintner) 431.
45. App. zur Fettbest. der Milch (St. Bondzynski) 447.
46 u. 47. Kolben zur Best. des Zuckers in den Rüben (A. Stift) 497.
48. Best. des spez. Gew. von Gasen (J. P. Cooke) 512.
49—51. Spektrumabsorptiometer (T. L. Patterson) 539.
52. Analyse der Farben (J. W. Lowibond) 541.
53. Best. des S in Eisen und Stahl (J. R. Cohen) 542.
54. App. zur Darst. von Chlor (P. Klason) 571.
55 u. 56. Gasentwickelungsapparate (P. N. Raikow) 623.
57. Extraktionsapp. (O. Knöfler) 624.
58. App. zur fraktion. Dest. unter vermindertem Druck (E. Valenta) 626.
59. Kaliapparat (S. Schiff) 626.
60. Gasentwickelungsapparat (A. Burgemeister) 626.
61. Filtrierglocke (A. Burgemeister) 626.
62. Schwefelwasserstoffapparat (A. Burgemeister) 626.
63. Quecksilberverschluſs (S. Schiff) 627.
64. Chlorcalciumrohr (S. Schiff) 628.
65. Reservoirbürette (S. Schiff) 628.
66. Best. des spez. Gew. fester Körper (O. Kleinstück) 628.
67. Waschflasche (P. N. Raikow) 629.
68. Gasventil (P. N. Raikow) 629.
69. App. zum Kalibrieren von Röhren (P. N. Raikow) 629.
70 u. 71. Extraktionsapp. (T. E. Thorpe u. H. H. Robinson) 679.
72. App. zur Best. des Zuckers in der Rübe (J. Dziegielowski) 739.
73 u. 74. Gasvolumeter (G. Lunge) 746.
75. Apparat zur Best. der DD. (F. C. G. Müller) 749.
76—81. Sprengelpumpe (S. G. Rawson) 785 u. 786.
82. App. zur Best. der DD. (C. Schall) 892.
83—86. Gasreduktionsröhren (G. Lunge) 973.
87 u. 88. Füllung von Gasreduktionsröhren (H. Rey) 975.
89. Mechanischer Rührapparat (A. Stutzer) 1041.
90 u. 91. Gasbrenner (A. Stutzer) 1042.
92. App. zum Schneiden von Glasröhren (E. Muck) 1043.
93. Spiritusbrenner 1043.
94. Abdampfapp. (O. Förster) 1044.
95. App. zur fraktion. Dest. im Vakuum (F. Fuchs) 1044.
96. Reservoirbürette (F. Stumpf) 1044.
97—99. Ablesevorichtung für Büretten (G. Kottmayer) 1076.
100. App. zur Unters. der Industriegase (O. Schmidt) 1077.



LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

1

RETURN TO ➡

**CHEMISTRY LIBRARY**

100 Hildebrand Hall • 642-3753

| LOAN PERIOD 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|
| 4 | 5 | 6 |

**2-HR USE**

ALL BOOKS MAY BE RECALLED AFTER 7 DAYS

Renewable by telephone

**DUE AS STAMPED BELOW**

| | | |
|---|---|---|
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |

FORM NO. DD5

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY
BERKELEY, CA 94720-6000

U. C. BERKELEY LIBRARIES
C054612664